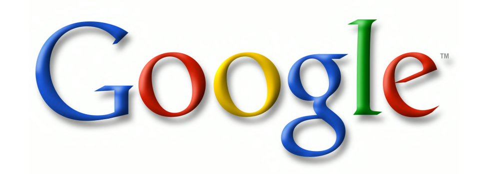
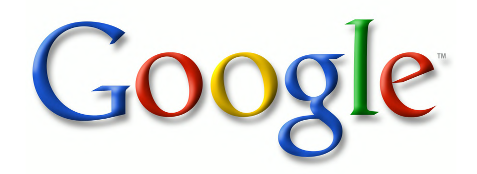
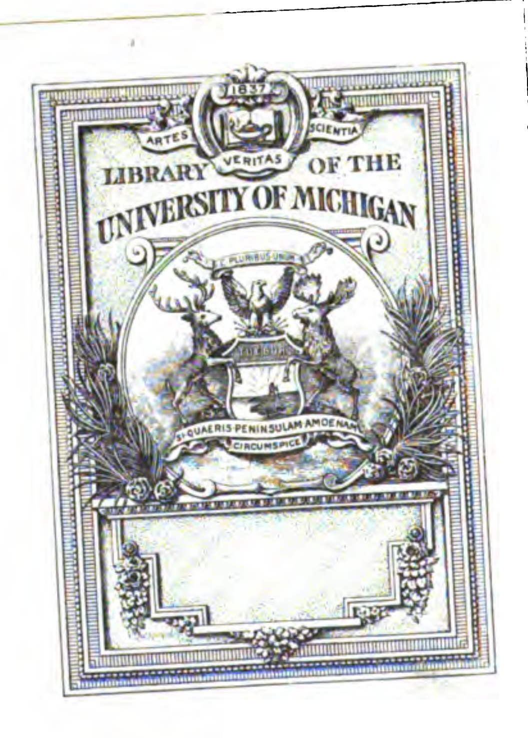
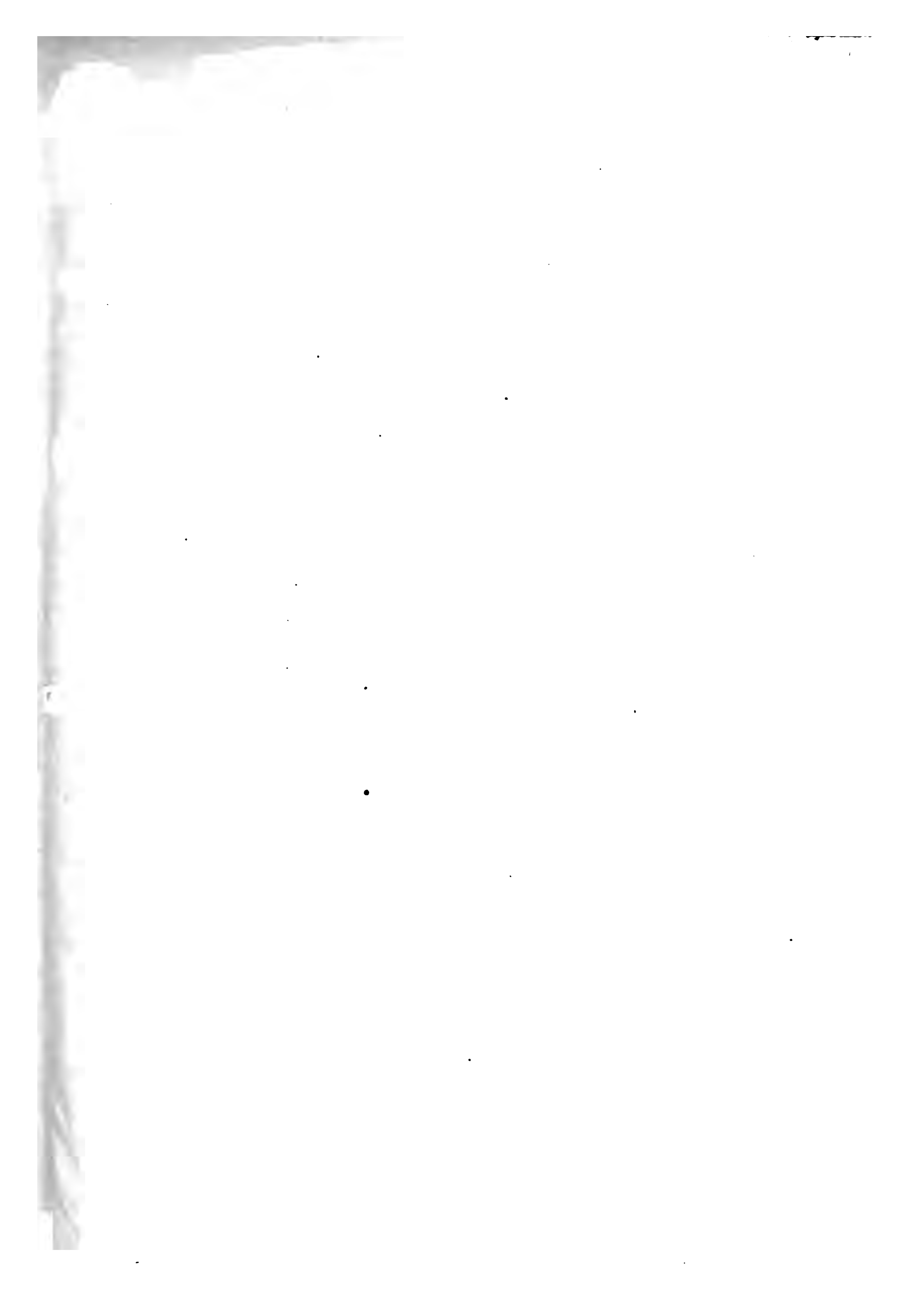








Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE,

Physik und Krystallkunde.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1888.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1893.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

O. T. Christensen, A. Elsas, W. Fahrion, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1888.

Zweiter Theil.

Organische Chemie von „Säuren der aromatischen Reihe“ bis Schluſs, analytische Chemie und technische Chemie.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1893.

Für den vorliegenden zweiten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Fortsetzung der organischen Chemie von Dr. Kehrer (Säuren der aromatischen Reihe), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen), Dr. Laar (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Weltner (Gährung, Fäulnifs und Fermente);

Die analytische Chemie von Dr. Fahrion;

Die technische Chemie von Professor Suida.

Am 24. August 1888 ist der Physiker R. Clausius (geb. 2. Jan. 1822), im Jahre 1888 sind ferner folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

M. Behrend (gest. Juli 1888), J. J. Coleman (geb. 1838, gest. 18. December 1888), J. Collins (geb. 1832, gest. 28. August 1888), H. Debray (gest. 19. Juli 1888), W. F. Donkin (geb. 1845, gest. 1888), P. Griess (geb. 1824, gest. 30. August 1888), E. Heiden (geb. 8. Februar 1835, gest. 20. December 1888), J. Ossipowsky (gest. 4. Juni 1888), J. D. Smith (geb. 1817, gest. 11. December 1888), A. Sobrero (geb. 1812, gest. 26. Mai 1888), R. V. Tuson (geb. 1832, gest. 31. October 1888), W. Wallace (geb. 1832, gest. 5. November 1888), S. v. Wroblewski (geb. 28. October 1845, gest. 19. April 1888).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Organische Chemie (Fortsetzung).

Säuren der aromatischen Reihe:

Alkaloïde; Bitterstoffe:

a) Alkaloïde.

Seite

Pflanzenchemie:

Seite

Thierchemie:

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

a) *Gährung und Fäulnifs.*

b) *Fermente.*

Analytische Chemie.

Allgemeines.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

Apparate.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

Explosive Körper; Zündmassen.

Thonwaaren; Glas.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Heizung und Beleuchtung.

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet: Atti della reale Accademia dei Lincei; Rendiconti publicati per cura dei Segretari. — Roma.

Am. Acad. Proc. bedeutet: Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chem. J. „ American Chemical Journal: edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von H. Kopp, A. W. v. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. chim. farm. „ Annali di Chimica e di Farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Boussingault, Berthelot, Pasteur, Friedel, Becquerel, Mascart. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, publiées sous l'autorisation du ministre des travaux publics. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. v. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Ann. Phys. Beibl. „ Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par le Secrétaire de la Société. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période, — Genève.

Belg. Acad. Bull.	bedeutet:	Bulletin de l'académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berl. Akad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Biederm. Centr.	„	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb. Referirendes Organ für naturwissenschaftliche Forschungen in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Fortgesetzt unter der Redaction von Prof. Dr. Moritz Fleischer. — Leipzig.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc.; par MM. de Becchi, de Clermont, Clève, Fauconnier, Fernbach, Friedel, Grimaux, Henninger, F. Leblanc, Oechsner de Coninck, Rocques, G. Salet, Th. Schneider, C. Vincent, E. Willm. Secrétaire de la redaction: M. Oechsner de Coninck. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. Ind. J.	„	The Journal of the society of chemical Industrie. Editor: Watson Smith. — Manchester.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Chemikerzeit.	„	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause. — Cöthen.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman und F. Fischer. — Stuttgart.
Gazz. chim ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.
JB. f.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von O. T. Christensen, A. Elsas, W. Fahrion, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Lud-

		wig, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, herausgegeben von F. Fittica. — Braunschweig.
J. pr. Chem.	bedeutet:	Journal für praktische Chemie, herausgegeben von E. v. Meyer. — Leipzig.
Landw. Jahrb.	„	Landwirthschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirthschaft und Archiv des königl. preussischen Landes-Oekonomie-Collegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin.
Landw. Vers.-Stat.	„	Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.
Leipz. naturf. Ges. Ber.	„	Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.
Lond. R. Soc. Proc.	„	Proceedings of the Royal Society of London.
Monatsh. Chem.	„	Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. — Wien.
Monit. scientif.	„	Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
N. Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.
N. Y. Acad. Ann.	„	Annals of the New York Academie of Sciences. — New York.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas	bedeutet:	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.
Rep. Br. Assoc.	bedeutet:	Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
Russ. Zeitschr. Pharm.	„	Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.
Sill. Am. J.	„	The American Journal of Science. Editors: J. D. and E. S. Dana. — Newhaven.

Staz. sperim. agrar. ital.	bedeutet:	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratorii di Chimica agraria del Regno, publicato sotto gli auspici del Ministero di Agricoltura; diretto dal Pasquale Freda. — Roma.
Wien. Akad. Ber.	bedeutet:	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. technol. Mitth.	„	Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien; Fachschrift für die chemische Seite der Textilindustrie. Redigirt von F. W. Exner. — Wien.
Zeitschr. anal. Chem.	„	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. und H. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. angew. Chem.	„	Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie; herausgegeben von Ferdinand Fischer. — Berlin.
Zeitschr. Kryst.	„	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.
Zeitschr. physiol. Chem.	„	Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen der obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresberichte bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte:*

Aluminium	Al=27,02	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 [1]	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=9,1 [2]	Lanthan	La=138,22 [4]	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Nickel	Ni=59	Thulium	Tm=170,7
Cer	Ce=92	Niob	Nb=94	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=199	Uran	Ur=240
Chrom	Cr=52	Palladium	Pd=106	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=142,124 [3]	Phosphor	P=31	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Platin	Pt=197	Wismuth	Bi=208,6 [6]
Erbium	Er=166	Quecksilber	Hg=200	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=104	Ytterbium	Yb=173
Gallium	Gl=70	Rubidium	Rb=85,4	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=104	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Sauerstoff	O=16	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Scandium	Sc=43,980 [5]	Zirkonium	Zr=90
Jod	J=127				

[1]) Bongartz, JB. f. 1883, 34 f. — [2]) Nilson und Pettersson, JB. f. 1884, 61 f.; auch Humpidge, Lond. R. Soc. Proc. 38, 188 (1885). — [3]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [4]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [5]) JB. f. 1881, 7. — [6]) Marignac, JB. f. 1883, 39.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scala.

Für die Bezeichnung der **Mafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesrathes durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmafse.

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmafse.

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermafse.

Cubikmeter	cbm	Cubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Cubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte.

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Mafseinheiten.

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal		

Berichtigungen.

Im JB. f. 1888.

S. 62 Z. 8 v. u. statt *x log a* lies — *x log a*.
S. 170 Marginaltitel statt Mischung lies Messung.
S. 303 Z. 14 v. o. statt Chappius lies Chappuis.
S. 322 Marginaltitel statt Chlorlithium lies Jodlithium.
S. 328 Z. 8 v. u. statt Thomson'sche lies Thomsen'sche.
S. 429 Z. 14 v. o. statt *Aethylane* lies *Aethylene*.
S. 517 Z. 1 v. u. statt $SrNaP_7O_4$ lies $SrNaPO_4$.
S. 530 Z. 1 u. 14 v. o. statt Cloiseaux lies Cloizeaux.
S. 572 Z. 1 v. o. statt Petterson lies Pettersson.
S. 651 Marginaltitel statt Mercuroammoniumchlorid lies Mercuriammoniumchlorid.
S. 664 Marginaltitel statt Platinchlorür gegen Hydroxylamin lies Hydroxylamin gegen Platinchlorür.
S. 672 Anm. [2]) lies JB. f. 1876, 302.
S. 695 Z. 7 v. u. statt *Xylilencyanid* lies *Xylylencyanid*.
S. 713 Z. 12 v. u. statt Quecksilberchlorid lies Quecksilbercyanid.
S. 727 Z. 11 u. 12 v. o. statt einfachen cyansauren lies einfach sauren cyansauren.
S. 734 Z. 21 v. o. statt Friedrich lies Friedreich.
S. 764 Z. 7 v. u. statt $C_2H_5O–C_{10}H_{16}–COOH$ lies $C_2H_5O–C_{10}H_6–COOH$.
S. 765 Z. 1 v. o. statt $CH_3O–C_{10}H_{16}–CONH_2$ lies $CH_3O–C_{10}H_6–CONH_2$.
S. 787 Marginaltitel statt Phenylcyanat lies Tolylcyanat.
S. 815 Z. 14 v. o. statt im lies in.
S. 830 Marginaltitel statt Diazonalformel lies Diagonalformel.
S. 845 Z. 13 v. u. statt benzols lies benzolsulfosäure und Z. 14 v. u. statt des lies der; ferner Z. 9 v. u. statt Tetraäthylbenzols lies Tetraäthylbenzolsulfosäure und Z. 10 v. u. statt des lies der.
S. 863 Z. 11 v. o. statt *Tetrahydronaphtalincarbonsäure* lies *Tetrahydronaphtalindicarbonsäure*.
S. 870 Marginaltitel statt m-Phenylendiacetursäure lies m-Phenylendiacetsäure.
S. 871 Marginaltitel statt p-Phenylendiacetursäure lies p-Phenylendiacetsäure.

S. 1058 Z. 8 v. o. statt *Pyrazol* lies *Triphenylpyrazol.*
S. 1069 Z. 6 v. o. statt $(C_6H_4NO_3)$ lies $(C_6H_4NO_2)$.
S. 1088 Z. 8 v. o. statt *Dinitrosobutylphenol* lies *Dinitroïsobutylphenol.*
S. 1114 Z. 16 v. u. statt *Trinitrosodimethylanilidisilicotetrafluorid* lies *Trinitrosodimethylanilindisilicotetrafluorid.*
S. 1155 Z. 12 v. u. statt Bromäthyl lies Bromäthyl oder Jodäthyl.
S. 1190 Marginaltitel statt α-Thiochinolindisulfit lies α-Thiochinolindisulfid.
S. 1212 Z. 9 v. o. statt *c-Isopropylcinamylpyrrol* lies *c-Isopropylcinnamylpyrrol.*
S. 1240 Marginaltitel statt Dimethyluracil lies Diazomethyluracil.
S. 1293 Marginaltitel statt o-Amidopseudocumol lies o-Amidoazopseudocumol.
S. 1422 Z. 9 v. u. statt P lies P.
S. 1445 Marginaltitel statt Di-o-bromnitrophenol lies Di-o-bromnitrosophenol.
S. 1695 Z. 6 v. o. statt *Aethlyäthers* lies *Aethyläthers.*
S. 1855 Z. 3 v. u. statt β-Sulfobrenzweinsäure lies β-Sulfobrenzschleimsäure.
S. 1915 Marginaltitel statt p-oxystearinsaure lies γ-oxystearinsaure.
S. 2237 Anm. [4]) ist 1886 zu streichen.
S. 2269 Marginaltitel statt Pseudonarcïn lies Pseudonarceïn.
S. 2364 Z. 14 v. o. statt Ganz lies Gans.
S. 2391 Marginaltitel statt Margosa-Oel von Mentha arvensis lies Margosa-Oel. — Oel von Mentha arvensis.
S. 2481 Z. 12 v. u. statt *anäröber* lies *anaërober.*
S. 2905 Marginaltitel statt Aluminiumbilder lies Albuminbilder.

Säuren der aromatischen Reihe.

G. Deniges [1]) prüfte das Verhalten einiger Stickstoffverbindungen gegen eine, überschüssiges Alkali enthaltende *Natriumhypobromitlösung*. *Hippursäure* oder deren *Salze*, sowie *Benzamid* und *Benzonitril* geben nach kurzem Kochen mit dem Reagens einen kermesfarbenen Niederschlag [2]), *Benzoësäure*, *Pyridin* und (anilinfreies) *Chinolin* dagegen keine Reaction; in einer wässerigen *Anilinlösung* entsteht selbst bei sehr grofser Verdünnung eine orangefarbene [3]), bei *Toluidin* eine mehr braune, mit *Mono-* und *Dimethylanilin* eine in der Kälte gelbgrünliche, beim Erwärmen ins Rothe ziehende Fällung. *Anilide* reagiren nur beim Kochen; auch hier ist der Niederschlag röthlich. *Salzsaures m-Phenylendiamin*, *Toluylendiamin*, *Diamidobenzoësäure* (welche? *K.*) liefern schon in der Kälte braunrothe Producte, *Ferro-* und *Ferricyan-*, sowie *Nitroprussidverbindungen* beim Erwärmen Eisenoxydhydrat.

C. Willgerodt [4]) hat bei Fortsetzung Seiner Versuche [5]) über die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf aromatische *Ketone* und *Aldehyde* festgestellt, dafs die bei fraglicher Reaction entstehenden stickstoffhaltigen Verbindungen nicht, wie Er früher annahm, *Ketonimide*, sondern *Säureamide* sind und dafs letztere wohl regelmäfsig von den ihnen entsprechenden *Säuren* begleitet werden, welche als *Ammoniumsalze* in der Schwefelammoniumlösung verbleiben und als solche daraus durch Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit Wasser gewonnen werden können. So erhielt Er aus *Phenylmethylketon*: *Phenylacetamid* und *Phenylessigsäure*, aus *p-Tolylmethylketon* [6]): *p-Tolylacetamid* und *p-Tolylessigsäure*, vom Schmelzpunkt 185 resp. 92°; *a-m-Xylylmethylketon* [7]) lieferte das bei 183° schmelzende *a-m-Xylylacetamid*, aus welchem leicht die von Claus und

---

[1]) Compt. rend. 107, 662. — [2]) Glycocoll entfärbt die Hypobromitlösung unter Entwickelung von Stickstoff. — [3]) Die Reaction ist fast so empfindlich wie die mit Chlorkalk. — [4]) Ber. 1888, 534. — [5]) JB. f. 1887, 1395. — [6]) JB. f. 1882, 766; f. 1886, 601, 1648. — [7]) JB. f. 1886, 1648.

Klocke[1]) beschriebene, in langen Nadeln krystallisirende *a-m-Xylylessigsäure* vom Schmelzpunkt 102° erhalten wird. Das *α-Naphtylacetamid*[2]) hat Er noch nicht in die zugehörige Säure übergeführt. Auch *gemischte Ketone*, welche die *Aethyl-* oder *Propylgruppe* enthalten, reagiren in der angegebenen Weise mit gelbem Schwefelammonium; *p-Tolyläthylketon* z. B. schon bei 250°; aus *α-Naphtyläthylketon* erhielt ferner Heyer eine bei 140° (uncorr.) schmelzende *Verbindung*, $C_{13}H_{13}NO$, aus *α-Naphtylpropylketon* den *Körper* $C_{14}H_{15}NO$ vom Schmelzpunkt 160°. — Willgerodt hat ferner nachgewiesen, dafs der Schwefel in Gegenwart von Schwefelammonium oxydirend wirken kann; beim Erhitzen von *Benzil* mit dem Reagens auf 270° entstand, neben anderen Körpern, wovon der eine bei 241° schmolz, *Benzoësäure*; aus *Oenanthol* bei 300° *Oenanthsäureamid* vom Schmelzpunkt 95°. Weit leichter reagirt der *Benzaldehyd*, der mehr *Benzoësäure* als *Benzamid* lieferte. Auf die theoretischen Ausführungen über den Mechanismus der Reaction kann hier nur verwiesen werden; die Thatsache, dafs fettaromatische Kohlenwasserstoffe durch gelbes Schwefelammonium nicht oxydirt werden konnten und *a-m-Xylylacetamid* mit letzterem auf 250° erhitzt, fast unverändert bleibt, gestattet den Schlufs, dafs die Ketone bei der gedachten Reaction zuerst in die Säuren und diese dann erst in die Amide übergehen.

E. Bamberger und W. Lodter[3]) machten die Beobachtung, dafs die Reduction *aromatischer Säurethiamide* nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren[4]), in Uebereinstimmung mit der bisherigen Annahme, zwar vorwiegend im Sinne der Gleichung $R-CS-NH_2 + 2H_2 = R-CH_2-NH_2 + H_2S$ verläuft, dafs jedoch gleichzeitig auch hochmolekulare, dem Typus des Dibenzyls oder Stilbens angehörige *Kohlenwasserstoffe* entstehen: $2(R-CS-NH_2) + 5H_2 = R-CH_2-CH_2-R + 2H_2S + 2NH_3$ und $2(R-CS-NH_2) + 4H_2 = R-CH=CH-R + 2H_2S + 2NH_3$[5]). Diese Thatsache wurde

---

[1]) H. Klocke, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1887. — [2]) Es ist die im JB. f. 1887, 1395 erwähnte, bei 154° schmelzende Verbindung. — [3]) Ber. 1888, 51. — [4]) Vgl. die JB. f. 1868, 637 citirte Abhandlung. — [5]) Die

von Ihnen zuerst gelegentlich der Reduction des *α-Naphtoëthiamids* festgestellt. Sie erwärmten *α-Naphtonitril* mit alkoholischem Schwefelammonium einige Zeit im verschlossenen Gefäfs auf 30 bis 35°, bis eine in Wasser gegossene Probe nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, reducirten das so gewonnene *α-Naphtoëthiamid* in alkoholischer Lösung bei 30 bis 40° durch abwechselnden Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure, verdunsteten die nahezu entfärbte Flüssigkeit bis zur Ausscheidung des *salzsauren Naphtobenzylamins*, trugen die mit Harz und Oel durchsetzte Krystallmasse in Natronlauge ein, hoben die ölige Schicht nach Zusatz von Aether ab und destillirten dieselbe. Die aus dem oberhalb 360° [1]) übergegangenen, gelben, dickflüssigen, bald erstarrenden Oel gewonnene feste Masse brachten sie auf Thonplatten, befreiten sie mittelst verdünnter Salzsäure von noch beigemengter Base und krystallisirten den Rückstand aus mit wenig Alkohol versetztem Benzol um. Das so gewonnene *s-αα-Dinaphtyläthan*, $[(\alpha)C_{10}H_7-CH_2-]_2 = C_{22}H_{18}$, krystallisirt in sechsseitigen, glänzenden, grünlichgelben Tafeln, die in Benzol und Chloroform leicht, schwerer in Aether und noch weniger in Alkohol, mit prächtig grünblauer Fluorescenz löslich sind und bei 160° zu einem gelben, moosgrün fluorescirenden Oel schmelzen. Die Dampfdichte wurde von Brömme nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren zu 9,98 gefunden. *Symmetrisches ββ-Dinaphtyläthan* erhielten Dieselben, als Sie den bei der Reduction des *β-Naphtoëthiamids* [2]) entstehenden zinkhaltigen Harzschlamm, welcher als fest haftender Bodensatz hinterbleibt, im Extractionsapparat mit kochendem Benzol auszogen und die daraus gewonnenen Ausscheidungen wiederholt aus kochendem Benzol oder Chloroform, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, umkrystallisirten. Die silberweifsen, perlmutterglänzenden Tafeln des Kohlenwasserstoffs schmelzen bei 253° und werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether und Alkohol, selbst in der Wärme

---

Menge der gebildeten Kohlenwasserstoffe beträgt kaum mehr als 1 bis 2 Proc. des angewandten Thiamids. — [1]) Das Naphtobenzylamin geht vorher über. — [2]) JB. f. 1887, 1387.

nur schwer aufgenommen; die Lösungen fluoresciren schön blauviolett. Nach einem ähnlichen Verfahren vermochten Sie aus *Benzoëthiamid*, welches durch Digestion von (100 g) *Benzonitril* mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt und mittelst Wasser gefällt wurde, durch Auskochen des harzigen Zinkschlamms mit Alkohol *Stilben* zu gewinnen. Die vereinigten alkoholischen Lösungen wurden zur Trockne gebracht und flüchtige Substanzen — etwas Mercaptan, Spuren von Dibenzyl, Stilben, Benzonitril und Benzoësäure — mit Wasserdampf übergetrieben; die Benzoësäure schied sich aus der öligen Masse gröfstentheils aus, während die Kohlenwasserstoffe in dem Benzonitril gelöst blieben. Die gesammte Masse wurde mit alkoholischem Kali auf 120° erhitzt, die Hauptmenge des Alkohols entfernt und das Stilben aus der rückständigen Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestillirt; dasselbe enthielt äufserst geringe, nur durch den charakterischen Geruch wahrnehmbare Mengen von *Dibenzyl*.

R. Anschütz[1]) ist es, gemeinschaftlich mit Reuter und Bendix, gelungen, aus den *Anhydriden zweibasischer Säuren* (*Maleïn*-, *Bernstein*-, *Citracon*-, *Itacon*-, *Campher*-, *Phtal*-, *Diphenylmaleïn*- und *Diphenylbernsteinsäure*) die entsprechenden *Phenylhydrazilsäuren*[2]), und unter Mitwirkung von Gautier aus *Bernstein*-, *Monobrombernstein*- und *Camphersäureanhydrid* die entsprechenden *Anilsäuren*[3]) darzustellen. Als Lösungsmittel für das betreffende Anhydrid einer-, reines *Phenylhydrazin* oder *Anilin* andererseits, benutzt man vortheilhaft trockenes Chloroform statt Aether.

Derselbe[4]) fand, dafs die in Chloroform suspendirten *Anilsäuren*[5]) einiger zweibasischer Säuren durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid glatt in die entsprechenden *Anile* übergehen. In Gemeinschaft mit Earp erhielt Er auf diese Weise aus *Succinanilsäure Succinanil*, aus *Succin-o-* und *Succin-p-tolilsäure Succin-o-* resp. *-p-tolil*, aus *Succin-*

---

[1]) Ber. 1888, 88. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1887, 1183, B. Hötte. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 1953. — [4]) Ber. 1888, 957. — [5]) l. c.

α-naphtilsäure Succin-α-naphtil. Complicirter verläuft, wie in Gemeinschaft mit Gautier festgestellt wurde, die Reaction bei der *Fumaranilsäure*[1]), da hier aufser einer Abspaltung von Wasser eine Anlagerung von Salzsäure stattfindet und ein Körper von der Zusammensetzung des *Monochlorsuccinanils* entsteht.

S. Borrelli[2]) erhielt, als Er *symmetrisches Tribromanilin* und *Benzoylchlorid* (je 1 Mol.) bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung gelinde erwärmte, das Product mit warmer Sodalösung wusch und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirte, sternförmig gruppirte, bei 198° schmelzende Nadeln von *Benzo(Benzoyl-)tribromanilid*, $C_6H_2Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[6]}NH(COC_6H_5)_{[1]}$. Beim Auflösen dieses Körpers in wenig kalter rauchender Salpetersäure (1,51) entsteht ein Gemisch von Nitroderivaten, die durch Wasser gefällt und mittelst Benzol getrennt werden können. Der darin unlösliche Theil liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol weifse, seideglänzende Nadeln eines *Dinitroderivates*, $C_{13}H_6Br_3NO(NO_2)_2$, vom Schmelzpunkt 272 bis 273°; eine damit *isomere*, schon bei 227° schmelzende *Verbindung* wurde aus dem in Benzol nur mäfsig löslichen Theil durch wiederholtes Krystallisiren aus Essigsäure und dann Alkohol gewonnen; das am leichtesten lösliche Product war ein Gemisch.

P. Tust[3]) verglich das *Baryumsalz* der von Ihm aus Tetrachlorphtalsäure dargestellten *Tetrachlorbenzoësäure*[4]), Schmelzpunkt 186°, mit dem entsprechenden Salz der von Claus und Bücher[5]) aus (2,3)- und (3,4)-Dichlorbenzoësäure gewonnenen, bei 165° schmelzenden *Tetrachlorbenzoësäure.* Die vollkommene Uebereinstimmung der Salze läfst vermuthen, dafs beide Säuren trotz ihrer verschiedenen Schmelzpunkte identisch sind. Derselbe hat ferner durch Reduction der *Tetrachlor-o-nitrobenzoësäure*[6]) die *Tetrachloranthranilsäure*, $C_6Cl_{4[2,3,4,5]}NH_{2[6]}COOH_{[1]}$, und aus dieser durch etwa fünfstündiges Erhitzen mit dem vierfachen Gewichte Eisessig auf 280 bis 300° unter Druck das von Beilstein und Kurbatow[7]) beschriebene *v-Tetrachloranilin* erhalten,

[1]) JB. f. 1887, 1953. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 527. — [3]) Ber. 1888, 1532. — [4]) JB. f. 1887, 1986. — [5]) Daselbst. — [6]) Daselbst, S. 1987. — [7]) JB. f. 1878, 463.

welches mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und aus Ligroïn in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn löslich sind. Die Ausbeute aus 65 g Tetrachloranthranilsäure betrug nur 9 g. *v-Tetrachloracetanilid*, $C_6HCl_4NH(COCH_3)$, bildet aus Eisessig farblose, glänzende, auch in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

Ad. Claus und H. Kurz[1]) unternahmen die Darstellung neuer *Monochlormononitrobenzoësäuren*. Sie gingen zu diesem Zwecke von den entsprechenden *Chlornitroanilinen* aus, in welchen Sie die Amidogruppe mittelst der Sandmeyer'schen Reaction durch Cyan ersetzten; die so erhaltenen *Nitrile*[2]) wurden dann durch Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina Schwefelsäurehydrat und Wasser) verseift. Zunächst führten Sie in dieser Weise die Synthese der schon bekannten *p-Monochlor-m-nitrobenzoësäure*[3]) aus. Das *Nitril* dieser Säure, $C_6H_3ClNO_2CN$, bildet farblose, zwischen 100 bis 101° (uncorr.) schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in heifsem, wie in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind; die p-Chlor-m-nitrobenzoësäure krystallisirt nach der Verseifung direct in schönen, glänzenden, kaum gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179° (uncorr.) aus. — *p-Monochlor-o-nitrobenzonitril*, farblose, bei 98° (uncorr.) schmelzende Nadeln, verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie das oben beschriebene isomere Nitril; die *p-Chlor-o-nitrobenzoësäure* erscheint aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln; sie ist in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform etwas mehr, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht löslich und sublimirt in Nadeln. Dem Schmelzpunkt nach — 139° — ist die Säure identisch mit jener, welche Varnholt[4]) aus p-Chlor-o-nitrotoluol erhalten hat. Ihr *Natriumsalz*, $C_6H_3(Cl,NO_2,COONa) . 6 H_2O$, bildet

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 196. — [2]) Die Ausbeute an reinem Nitril betrug stets mehr als 20 Proc. vom Ausgangsmaterial. — [3]) JB. f. 1883, 1131; als Ausgangsmaterial diente nach Claus und Stiebel, JB. f. 1887, 888, bereitetes p-Chlor-m-nitranilin. — [4]) JB. f. 1887, 1997 f.

flache, breitgedrückte, schwach glänzende, in heifsem und kaltem Wasser sehr leicht lösliche, daraus nur schwer krystallisirende Nadeln; das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(Cl, NO_2, COOK).H_2O$, ebenfalls farblose, in heifsem Alkohol schwer lösliche Nadeln; das *Ammoniumsalz*, $(C_6H_3ClNO_2COONH_4)_2.H_2O$, aus heifsem Wasser sehr leicht lösliche, flache Blättchen [1]). Das *Calciumsalz*, $(C_6H_3ClNO_2COO)_2Ca.2H_2O$, krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, das 4 Mol. Krystallwasser enthaltende *Baryumsalz* in langen, farblosen Nadeln; beide Salze sind in kaltem Wasser nicht leicht löslich; das *Silbersalz*, welches $^1/_2$ Mol. Wasser enthält, ziemlich beständig ist und beim Erhitzen verpufft, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, verfilzten Nadeln mit einem Stich ins Violette; durch seine Unlöslichkeit, sowohl in heifsem als in kaltem Wasser, zeichnet sich das *Kupfersalz*, $(C_6H_3ClNO_2COO)_2Cu.3H_2O$, aus. *m-Monochlor-p-nitrobenzonitril*, $C_6H_3ClNO_2CN$, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 87° (uncorr.), löst sich in Schwefelkohlenstoff nur schwer; gegen die übrigen gebräuchlichen Lösungsmittel verhält es sich wie das Nitril der p-Chlor-m-nitrobenzoësäure (s. o.). Die zugehörige *Säure* krystallisirt in schönen, langen, weifsen, zwischen 185 bis 186° (uncorr.) schmelzenden Nadeln; sie sublimirt und ist in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, sowie Chloroform leicht, in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln; es zersetzt sich schon bei 100°. Das *Calciumsalz*, sowie das *Baryumsalz* enthält 2 Mol. Krystallwasser; beide sind in kaltem Wasser löslich. Das wasserfreie *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, weifsen, ziemlich beständigen Nadeln.

K. Elbs [2]) wies den von G. Errera [3]) erhobenen Vorwurf, Er habe in einer früheren Mittheilung [4]) p-Brombenzoësäure-Aethyläther und p-Brombenzyläthyläther mit einander ver-

---

[1]) Das Krystallwasser des Ammoniumsalzes wurde bei 110° bestimmt, da sich das Salz oberhalb 130° zersetzt; die übrigen Wasserbestimmungen wurden bei einer Temperatur von 130 bis 140° ausgeführt. — [2]) Ber. 1888, 882. — [3]) JB. f. 1887, 1987; Ber. (Ausz.) 1888, 86. — [4]) JB. f. 1886, 670.

wechselt, zurück, gab jedoch zu, dafs der von Ihm beschriebene *p-Monobrombenzoësäure-Aethyläther* keine einheitliche Verbindung gewesen sei.

A. Rodzjanko[1]) erhielt durch Nitriren von — noch 30 bis 35 Proc. Wasser enthaltender — *p-Azobenzoësäure*[2]) mit der 16fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,535 unter langsamem Erwärmen auf 79°, und auf gleiche Weise auch aus der nach Zinin[3]) dargestellten *Azobenzoësäure*, eine *Mononitro-p-azobenzoësäure*, $C_{14}H_9(NO_2)N_2O_4$; beim Behandeln der *Azobenzoësäure* mit 30 Thln. Salpetersäure (s. oben), bei einer dem Siedepunkt der letzteren naheliegenden Temperatur dagegen *Dinitro-p-azobenzoësäure*, $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. Die in üblicher Weise abgeschiedenen Säuren krystallisirte Er aus Eisessig, dann aus Alkohol um. Die *Mononitro-p-azobenzoësäure*, ein hellgelbes, krystallinisches, bei 270° zersetzliches Pulver, ist unlöslich in Aether und Benzol; sie erfordert zur Lösung 26,2 Thle. siedenden oder 280,4 Thle. kalten Alkohols[4]). Ihre *sauren Salze* sind beständig, die *neutralen* gehen schon durch Wasser in saure über. Das *saure Kaliumsalz* enthält 3, das *Natriumsalz* 4 und das *Calciumsalz* 5 Mol. Wasser. Das *neutrale Silbersalz* ist normal zusammengesetzt. Der *Aethyläther* krystallisirt in hellgelben, rhombischen, bei 98° schmelzenden Blättchen. — Die *Dinitro-p-azobenzoësäure* bildet feine, verwachsene, bei 257° Zersetzung erleidende Nädelchen, verhält sich gegen Aether und Benzol wie die Mononitrosäure und löst sich in 16,5 Thln. heifsen oder 160,3 Thln. kalten Alkohols. Ihre *neutralen Salze* sind beständig; das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4Ag_2$, das *Kalium-* und *Natriumsalz*, $C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4M_2$, enthalten 4, das *Calcium-* und *Baryumsalz* 5 Mol. Krystallwasser. Der *Aethyläther*, Schmelzpunkt 128°, bildet seideartige, gelbliche Härchen und krystallisirt, wie der Aether der Mononitrosäure, aus alkoholischer Lösung besser aus, wenn man derselben einige Tropfen Aether hinzusetzt.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 441. — [2]) JB. f. 1864, 345; f. 1865, 336; f. 1866, 350 (Azodracylsäure). — [3]) JB. f. 1864, 355. — [4]) Wie stark? (*K.*).

J. U. Nef hat Seine frühere Abhandlung [1]) über *Benzochinoncarbonsäuren* jetzt auch an anderer Stelle [2]) veröffentlicht und durch einige krystallographische Mittheilungen von W. Muthmann [3]) über den *p-Diamido-* und *p-Dioxypyromellithsäure-Tetraäthyläther* [4]) ergänzt.

R. Anschütz und G. D. Moore haben Ihre früheren Mittheilungen [5]) über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf die drei *isomeren Oxybenzoësäuren*, unter Hinweglassung der analytischen Daten, jetzt auch in einer anderen Zeitschrift [6]) veröffentlicht. Das spec. Gewicht des *o-Monochlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorids* [7]) geben Sie nunmehr im Mittel zu 1,55364 $\left(d\ \frac{20}{4}\right)$ an.

Nach B. Fischer [8]) bildet *salicylsaures Magnesium* lange, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bitter schmeckende Nadeln, *salicylsaures Quecksilber* [9]), bereitet durch Fällen einer Mercurinitratlösung mit Alkalisalicylat, ein weifses, geschmackloses, in Wasser und Alkohol äufserst schwer lösliches, gegen Essig-, Wein-, Milch- und Kohlen-, nicht aber gegen Mineralsäuren beständiges Pulver. Ein aus frisch gefälltem Quecksilberoxyd und einer alkoholischen Salicylsäurelösung (3 bis 4 Mol.) gewonnenes Salz von mehr phenolartigen Eigenschaften war erst nach dem Trocknen in Natronlauge löslich. — Zur Darstellung eines für medicinische Zwecke geeigneten *Hydrargyrum salicylicum*, $C_6H_4=(-O-, -CO_2-)=Hg$, fällt J. J. Kranzfeld [10]) eine heifse Lösung von Quecksilberchlorid (1 Mol. = 271 g) mit Aetznatron, und fügt zu dem gut ausgewaschenen, mit Wasser übergossenen Quecksilberoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Antheilen 1 Mol. (138 g) Salicylsäure. Die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds mufs nach mehrstündigem Digeriren verschwunden und eine Probe des Productes in Natronlauge voll-

---

[1]) JB. f. 1886, 1414. — [2]) Chem. Soc. J. 53, 428. — [3]) Dieser JB., weiter unten. — [4]) JB. f. 1886, 1416. — [5]) JB. f. 1885, 1477; f. 1887, 1993, 1995. — [6]) Am. Chem. J. 10, 296. — [7]) JB. f. 1885, 1477; f. 1887, 1991, 1992, 1993. — [8]) Chem. Centr. 1888, 721, 1417 (Ausz.). — [9]) Die Salze stammten aus der chemischen Fabrik v. Heiden Nachf. — [10]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 641.

ständig löslich sein, widrigenfalls noch etwas Salicylsäure zuzufügen ist. Beim Erhitzen verwandelt sich das Salz unter Abgabe von Kohlensäure und Phenol in unzersetzt sublimirendes *Oxydulsalz.* Derselbe legt der aus Quecksilberoxyd und salicylsauren Alkalien entstehenden Verbindung (s. oben) und einem von Ihm erhaltenen Oxydulsalz die Formeln $(C_7H_5O_3)_2Hg$ resp. $C_7H_5O_3Hg$(?) bei. Aeufserlich unterscheiden sich die Salze nicht von einander; beim Erhitzen des trockenen Pulvers liefert aber das Oxydsalz aufser Kohlensäure und Phenol Quecksilberoxyd, das Oxydulsalz metallisches Quecksilber und bei der Behandlung mit Natronlauge ersteres Salz Quecksilberoxyd, letzteres -oxydul.

W. N. Hartley [1]) hat die Identität der *Salicylsäure* aus *Gaultheriaöl* mit der nach dem Kolbe'schen Verfahren (JB. f. 1874, 637) bereiteten Säure auch durch Vergleichen der Absorptionsspectren alkoholischer Lösungen beider festgestellt.

C. Graebe [2]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs das *Salol* [3]) auf folgende Weise leicht in *Phenylsalicylsäure* übergeführt werden kann [4]). Man trägt in das auf 280 bis 300° erhitzte *Salol* in kleinen Stückchen metallisches Natrium (1 Atom) ein, hält die Temperatur (im Ganzen) eine Stunde lang auf gleicher Höhe, fügt zur Beseitigung von etwa noch vorhandenem Natrium etwas Alkohol hinzu, zieht die Masse mit Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, löst den Niederschlag in kohlensaurem Natron, fällt aus der abermals filtrirten Flüssigkeit die *Phenylsalicylsäure* und krystallisirt dieselbe aus verdünntem Alkohol um. Die neue Säure bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 113°; sie schmilzt auch unter heifsem Wasser, ist darin nur sehr schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid wird die Verbindung in der Kälte nicht gefärbt; sie siedet unter geringer Zersetzung bei 355°; das Destillat enthält etwas *Diphenylenketonoxyd* (s. u.). Das schwer

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 664. — [2]) Ber. 1888, 501; Arch. ph. nat. [3] 19, 295. — [3]) JB. f. 1885, 1226; f. 1886, 1440. — [4]) Die Umwandlung des Salols (Salicylsäure-Phenyläther) in Phenylsalicylsäure entspricht der Bildung von Methylsalicylsäure aus Salicylsäure-Methyläther bei der Einwirkung von Natrium in der Wärme; vgl. JB. f. 1867, 430.

lösliche, weifse *Silbersalz* entspricht der Formel $C_6H_4(OC_6H_5, COOAg)$; der flüssige, mittelst des Salzsäureverfahrens darstellbare *Methyläther* löst sich nicht in Alkalien. Das beim Erhitzen der Säure mit Aetzbaryt gewonnene Destillat bestand aus fast reinem *Phenyläther*. Die Phenylsalicylsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure (10 Thle.) in *Diphenylenketonoxyd* übergeführt; die Umwandlung vollzieht sich in der Kälte nur langsam, bei 100° ist sie innerhalb einer halben Stunde, bei 150° schon in vier bis fünf Minuten vollendet. Graebe veranschaulicht die Bildungsweise des Diphenylenketonoxyds durch die Gleichung $C_6H_4(OC_6H_5, COOH) = C_6H_4{=}(-O-, -CO-){=}C_6H_4 + H_2O$ und erblickt in derselben einen weiteren entscheidenden Beweis zu Gunsten der Ansicht, dafs sowohl genannter Körper, wie auch diejenigen der Euxanthongruppe, als Ketone aufzufassen seien [1].

H. Meyer's [2] Abhandlung über Derivate der *Dimethyl-α-resorcylsäure* ist auch an anderer Stelle [3] erschienen.

Eine Abhandlung von C. Böttinger [4] über *Gallussäure* und *Tannin* enthält aufser schon früher [5] mitgetheilten Beobachtungen auch die, dafs *Gallussäure* bei tagelangem Erhitzen auf 120° keine nachweisbare Veränderung erleidet, und dafs *Pentaacetyltannin* [6] mit Eisenchlorid ebensowenig reagirt, wie die *Triacetylgallussäure* [7], deren Bildung durch die Gegenwart einer kleinen Menge Phosphorsäureanhydrid wesentlich erleichtert wird. — Selbst das reinste käufliche Tannin ist keine einheitliche Substanz, sondern enthält einen diesem sehr ähnlichen Stoff. Beim Schmelzen mit Kali und etwas Wasser liefert Tannin nur *Gallussäure*. Letztere bildet sich auch beim Schimmeln verdünnter, wässeriger Lösungen von Tannin [8]. Beim Kochen reinsten *Tannins* (s. o.) mit *salzsaurem Phenylhydrazin* und Natriumacetat färbt sich die Lösung intensiv gelb und scheidet nach einiger

---

[1] Vgl. die JB. f. 1886, 1652 citirte Abhandlung von Gräbe und Feer, ferner JB. f. 1884, 1049 und JB. f. 1885, 1227. — [2] JB. f. 1887, 2050. — [3] Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 532. — [4] Ann. Chem. 246, 124. — [5] In der JB. f. 1884, 1294 citirten Abhandlung. — [6] Daselbst; JB. f. 1872, 551; f. 1873, 638. — [7] JB. f. 1857, 313; f. 1872, 548. — [8] Dieser Vorgang ist mit einem Gewichtsverlust an fester Substanz verbunden.

Zeit bräunlichgelbe, zusammengebackene Massen aus, deren Entstehung nicht auf die Anwesenheit von Zucker, sondern eines *echten Gerbstoffs* zurückzuführen ist, da diese Körper nach Böttinger mit *Phenylhydrazin* gelbe Producte liefern.

H. Schiff[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über *Isomere der Gerbsäure*. Von der Pyrogallocarbonsäure ausgehend, hat Er die einbasische, fünfalkoholische *Dipyrogallocarbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_9$, dargestellt. Man erzielt nach Seinen Beobachtungen bei der Einführung von Kohlensäure in das *Pyrogallol* und *Phloroglucin* nach dem von Will[2]) und Albrecht[3]) abgeänderten Senhofer-Brunner'schen Verfahren[4]) ein reineres Product und eine bessere Ausbeute[5]), wenn man mehrere unter sich verbundene Kölbchen mit nur je 5 bis 10 g Trioxybenzol beschickt und während des Erhitzens einen Kohlensäurestrom durch dieselben leitet. Aus wässerigem Alkohol krystallisirte, im luftleeren Raum getrocknete Pyrogallocarbonsäure schmilzt, je nach der Art des Erhitzens, unter Zersetzung zwischen 206 bis 208° oder zwischen 215 bis 220°, ähnlich der Gallussäure, bei welcher Schiff Schwankungen in den weiteren Grenzen von 215 bis 245° beobachtet hat. Zur Gewinnung der Dipyrogallocarbonsäure vermischt Derselbe die *Pyrogallocarbonsäure* mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz eines sehr dünnen Breies, erwärmt (bei 8 bis 10 g Säure) im Verlauf von sechs bis sieben Stunden im Schwefelsäurebade auf 80 bis 90°, zertheilt nach dem Erkalten die rückständige Masse gröblich, trägt sie, nachdem das überschüssige Oxychlorid durch wasserfreien Aether entfernt worden ist, allmählich in etwa die zehnfache Menge kalt zu haltenden Wassers ein, fügt $^1/_3$ Vol. concentrirter Salzsäure hinzu, wäscht das erhärtete, entsprechend zertheilte Rohproduct[6]) mit wenig reiner Salzsäure, trocknet dasselbe zuerst auf Ziegelsteinen, dann im Vacuum über Kalk, löst es in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und fällt mit

---

[1]) Ann. Chem. 245, 35; Gazz. chim. ital. 17, 552; Monit. scientif. [4] 2, 917. — [2]) JB. f. 1884, 992. — [3]) Vgl. die JB. f. 1885, 1767 citirte Abhandlung. — [4]) JB. f. 1880, 850. — [5]) Gegen 90 Proc. des angewandten Trioxybenzols. — [6]) In der Salz- und Phosphorsäure enthaltenden Lösung bleibt nur sehr wenig Anhydrid.

concentrirter Salzsäure [1]). Die Dipyrogallocarbonsäure, ein gelbliches Pulver von zusammenziehendem Geschmack, ist, gut ausgetrocknet, erst nach dem Aufquellen in Alkohol leicht und reichlich in Wasser löslich; die wässerige Lösung giebt fast alle Reactionen der Gerbsäure, mit Spuren verdünnten Eisenchlorids nur noch eine schwach violette, mit mehr Eisenchlorid eine braune Färbung; die Reaction ist bei Gegenwart von Ferrosulfat etwas intensiver. Beim Kochen entwickelt die wässerige Lösung Kohlensäure und enthält dann nur noch *Pyrogallol*. Die Lösung der Dipyrogallocarbonsäure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Spuren rauchender Salpetersäure orange- bis kirschroth [2]). Das aus wässerig-alkoholischer Lösung durch Baryumacetat fällbare *Baryumsalz*, $(C_{14}H_9O_9)_2Ba$, ist ein grauweifser, an der Luft unter Oxydation röthlich werdender Niederschlag; die *Acetylverbindung*, $C_{14}H_5O_9(COCH_3)_5$, stellt ein weifses, sich im feuchten Zustande leicht dunkelfärbendes und im Aussehen wesentlich von der krystallinischen, blendendweifsen Pentacetylgerbsäure unterscheidendes Pulver vor. Zur Darstellung des *Pyrogallocarbonsäure-Aethyläthers* empfiehlt Schiff die *kalt gehaltene* alkoholische Lösung in einer Druckflasche mit Salzsäure zu sättigen, die geschlossene Flasche zwei bis drei Tage auf 60 bis 70° zu erwärmen, bis Alles wieder gelöst ist, die Flüssigkeit im Wasserbade einzuengen und nach den früheren Angaben [3]) weiter zu verarbeiten. Die Ausbeute beträgt etwa 60 Proc. der angewandten Säure [4]). Der Ester giebt, mit Alkalicarbonaten (oder Dicarbonaten) behandelt, im Gegensatz zum Gallussäure-Aethyläther, keine Spur von Ellagsäure oder einer ähnlichen Verbindung. — *Phloroglucincarbonsäure* verhält sich gegen Phosphoroxychlorid verschieden von ihren Isomeren; sie färbt sich

---

[1]) Die Reinigung ist zu wiederholen, wenn die mit Salzsäure gewaschene Verbindung noch wesentliche Mengen Phosphorsäure enthält. — [2]) Gerbsäure giebt unter gleichen Umständen ein schmutzig-braungelbes Oxydationsproduct. — [3]) JB. f. 1884, 992 (Will und Albrecht). — [4]) Gegen 5 bis 10 Proc. nach dem früheren Verfahren; begründet ist die bessere Ausbeute durch die Thatsache, dafs die Pyrogallocarbonsäure, in *warmer*, alkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt, sich zum grofsen Theil zersetzt.

beim Erwärmen mit diesem Reagens auch bei mittlerer Temperatur und in einer Kohlensäureatmosphäre intensiv roth. Das wie oben mit Aether behandelte Product kann aus Wasser, in dem es fast vollständig löslich ist, durch Salzsäure gefällt werden. Die trockene *Diphloroglucincarbonsäure* ist rothbraun, amorph, ziemlich hygroskopisch, auch in Alkohol leicht löslich und giebt sämmtliche charakteristische Reactionen der Gerbsäure; die Lösung schmeckt viel weniger zusammenziehend als die der Isomeren und färbt sich nicht mit Eisenchlorid; ebensowenig ruft rauchende Salpetersäure in der schwefelsauren Lösung eine Färbung hervor. Beim Erwärmen der Säure mit *Essigsäureanhydrid* findet weitere Anhydridbildung, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure theilweise Spaltung statt; ein anderer Theil geht in einen in Alkohol und Alkalien löslichen rothen *Körper* über; ein solcher bildet sich auch in gröfserer Menge beim Erhitzen der Säure auf etwa 150°. Die Eigenschaften dieser *Anhydride* sind im Allgemeinen die der *Phlobaphene*.

Derselbe[1]) berichtete nach Versuchen von G. Bargioni über Anhydride von *Kresotinsäuren*, mittelst Phosphoroxychlorid erhalten. Eine aus *p-Kresol* nach dem Kolbe'schen Verfahren gewonnene, zwischen 148 bis 149° (uncorr.) schmelzende, in langen Nadeln krystallisirende *Säure* (wohl die *α-Kresotin-* oder *Parahomosalicylsäure*, $C_6H_3CH_{3[1]}OH_{[4]}COOH_{[5]}$) färbte sich mit dem genannten Reagens bei 50 bis 60° nicht. Aus dem mit Wasser zersetzten Reactionsproduct gewann Er durch Auskochen mit Alkohol ein lösliches, gelbliches, amorphes *Tetrakresotid*, $C_{32}H_{26}O_9$, welches bei 100° erweichte und bei 130° (ohne bestimmten Schmelzpunkt) flüssig war, sowie einen diesem ähnlichen, in Alkohol unlöslichen Körper, wahrscheinlich ein *Hexakresotid*[2]). Dasselbe schmolz unter bei 215° beginnendem Erweichen erst vollständig bei 250°, lieferte beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° unter Druck lösliches, krystallisirbares *Ammoniumkresotat*, sowie das in Wasser

---

[1]) Ann. Chem. 245, 42; Gazz. chim. ital. 17, 558; über die Einwirkung von $POCl_3$ auf aromatische Oxysäuren vgl. auch vorstehendes Referat, sowie JB. f. 1882, 915; f. 1884, 1300; f. 1885, 1628. — [2]) Diese Anhydride entsprechen der Formel $n\,C_8H_8O_3-(n-1)\,H_2O$.

schwer lösliche *α-Kresotamid*, $C_8H_9NO_2$, aus Alkohol dünne, fast farblose, bei 176° schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit *Anilin* entstand *α-Kresotanilid*, $C_6H_3(CH_3, OH, CONHC_6H_5)$, in Alkohol leicht lösliche Schuppen vom Schmelzpunkt 53°. Aus *flüssigem* (o- und p-) *Kresol* wurde beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure eine zwischen 169 bis 171° schmelzende *Säure* [1]) erhalten; auch diese gab mit Phosphoroxychlorid statt gefärbter Verbindungen *zwei Anhydride*, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften den oben erwähnten glichen. Hiernach, wie aus der Thatsache, dafs die in den Mutterlaugen verbleibenden, wahrscheinlich noch andere Isomere enthaltenden Kresotinsäuren mit dem Oxychlorid keine der Phosphorsellsäure ähnlichen Verbindungen liefern, erscheint es nicht wahrscheinlich, dafs die Methylgruppen bei der Bildung der Phosphorsellsäuren betheiligt seien [2]).

A. Meyer [3]) sah sich durch V. Meyer's [4]) Beobachtungen über die negative Natur der Phenylgruppe veranlafst, zu untersuchen, ob der Benzylrest in den *Phenylessigsäure-Methyläther* eingeführt werden könne. Da Ihm dies weder hier, noch bei dem in der angedeuteten Richtung voraussichtlich reactionsfähigeren *Dinitrophenylessigsäure-Methyläther* (s. u.) gelang, im letzteren Falle durch Natriumalkoholat vielmehr stets ein sich zersetzendes schwarzes Product (Natriumverbindung?) entstand, versuchte Er die Reaction bei dem *Benzylcyanid* durchzuführen. Er liefs auf 1 Mol. dieses Körpers 1 Atom Natrium, gelöst in 10 Thln. absoluten Alkohols, etwa eine halbe Stunde lang einwirken, erhitzte das so erhaltene Natriumderivat mit der berechneten Menge *Benzylchlorid* im offenen Kolben und Wasserbade am Rückflufskühler, zog das Product nach Zusatz von Wasser mit Aether aus, destillirte den daraus hinterbleibenden Rückstand und gewann auf diese Weise, nachdem unverändertes Benzylchlorid und -cyanid übergegangen waren, bei wiederholtem Fractioniren (bis 340°) ein braunes Oel, durch Umkrystallisiren der

---

1) Wohl ein Gemenge der beiden Säuren $C_6(CH_3, OH, COOH, H_2)$ und $C_6(CH_3, H, OH, COOH, H_2)$, Schmelzpunkt 164 resp. 177°. — 2) Vgl. die JB. f. 1885, 1628 citirte Abhandlung. — 3) Ber. 1888, 1306. — 4) JB. f. 1887, 620.

daraus beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle [1]) aus verdünntem Alkohol rein weiſse, bei 58° schmelzende Nadeln des auch in Aether leicht löslichen, bei etwa 335° unzersetzt siedenden *benzylirten Benzylcyanids*, C_6H_5–$CH(CH_2C_6H_5)CN$. Dieses verseifte Meyer durch andauerndes Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kali's, löste die erstarrte Masse in Wasser, filtrirte von dem sich abscheidenden dicken Krystallbrei — dem *Amid* der neuen Säure — ab und fällte letztere durch verdünnte Salzsäure. Die *Benzylphenylessigsäure* löst sich leicht in Alkalien, verdünntem Alkohol und Aether, krystallisirt aus (viel) siedendem Wasser in glänzenden, weiſsen Nadeln, schmilzt bei 91° und siedet unzersetzt zwischen 330 bis 340° [2]). Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{13}O_2Ag$, ist ein unlösliches, sich am Licht allmählich schwärzendes Pulver; das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende *Calciumsalz* und das wasserfreie *Baryumsalz* krystallisiren in weiſsen Nadeln; beide Salze lösen sich in Wasser und Alkohol, ebenso das *Zinksalz*. Der *Methyläther* bildet aus verdünntem Alkohol weiſse, bei 34° schmelzende Nadeln, der *Aethyläther*, ein Oel, siedet unzersetzt bei 325°, der *Propyläther* zwischen 338 bis 339°. Das oben erwähnte *Amid* wird aus Alkohol in rein weiſsen, auch in Aether leicht löslichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 133 bis 134° gewonnen. Bei der Oxydation der Benzylphenylessigsäure entsteht unter den verschiedensten Bedingungen nur *Benzoësäure*. Diese Benzylphenylessigsäure hat dieselbe Constitution wie die von A. Wurtz [3]) aus Benzylchlorid, Chlorkohlensäure-Aethyläther und Natriumamalgam gewonnene *Dibenzylmonocarbonsäure* und wie die *Phenylhydrozimmtsäure* von Oglialoro [4]). Meyer's Versuche, auch das zweite Methylenwasserstoffatom der Phenylessigsäure durch Benzyl zu ersetzen, blieben, selbst bei directer Einwirkung berechneter

---

[1]) Das davon abgesaugte Oel erstarrt über Schwefelsäure ebenfalls fast vollständig. — [2]) Die rohe Säure schmilzt viel niedriger und kann nur durch oftmaliges Umkrystallisiren auf den angegebenen Schmelzpunkt gebracht werden; daher mögen auch die abweichenden Angaben von Würtz und von Oglialoro rühren (s. u.). — [3]) JB. f. 1870, 682. — [4]) JB. f. 1878, 820 f.; vgl. auch die JB. f. 1880, 847 citirte Abhandlung von Hodgkinson (*K.*).

Mengen von Natriumalkoholat und Benzylchlorid auf *Benzylcyanid*, erfolglos. Bei diesen Versuchen erhielt Er jedesmal eine kleine Menge eines zwischen 250 bis 300° übergehenden, krystallinisch erstarrenden Körpers, der aus heifsem Wasser in grofsen, weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 156° krystallisirte und offenbar das *Amid* der *Phenylessigsäure* war; der Siedepunkt dieser Verbindung liegt, im Gegensatz zu den Angaben von Weddige[1]), der ihn zu 181 bis 184° angiebt, zwischen 280 bis 300°. Bei der Darstellung des benzylirten Benzylcyanids erhielt Derselbe noch einen dritten Körper, als Er, um die anfangs stets beobachtete Ammoniakbildung thunlichst zu vermeiden, die Benzylirung in der Kälte vornahm, zur Vollendung der Reaction schliefslich nur fünf Minuten erwärmte, das wie früher mit Wasser abgeschiedene Oel in Aether löste und die sich daraus abscheidenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol nur sehr schwer löslichen Krystalle aus Eisessig, von welchem sie leicht aufgenommen werden, umkrystallisirte. Die Verbindung, welche so in schönen, weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 182° gewonnen wurde, ist möglicherweise ein der Formel C_6H_5–$CH(CH_2$–$C_6H_5)$–$C(NH, NHC_7H_7)$ entsprechendes *benzylirtes Amidin*. — Meyer leitete ferner in eine abgekühlte alkoholische Lösung von Natriumalkoholat und Benzylcyanid salpetrige Säure bis zur Sättigung ein, zog die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether aus, nahm das aus der wieder angesäuerten Lösung ausgefallene rothe Oel mit dem gleichen Lösungsmittel auf und krystallisirte die daraus hinterbleibenden noch gelben Blättchen von *Isonitrosobenzylcyanid*, $C_6H_5C(NOH)CN$, aus heifsem Wasser um. Die Verbindung löst sich auch in Alkohol und Aether leicht, in Alkalien mit gelber Farbe auf und schmilzt bei 129°; ihre neutrale Lösung in Ammoniak giebt mit Metallsalzen Niederschläge; das *Silbersalz* bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche, unter schwachem Funkensprühen verbrennende Blättchen. Bei der Verseifung des Isonitrosobenzylcyanids mit alkoholischem Kali entsteht die schon von A. Müller dargestellte *Oximidophenylessigsäure*[2]). — Der

[1]) JB. f. 1873, 732 (α-Toluylsäureamid). — [2]) JB. f. 1883, 1023 (Isonitrosophenylessigsäure).

oben (S. 1947) erwähnte, mittelst des Salzsäureverfahrens gewonnene *Dinitrophenylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_3(NO_2)_2-CH_2-COOCH_3$, löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelblichen, bis zu 12 cm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°. Seine Oximidoverbindung konnte noch nicht rein erhalten werden, dagegen bildet sich, wenn man eine Lösung des Aethers (1 g) in 25 Thln. Alkohol mit einer solchen von 5 g Natriumacetat in wenig Wasser und unter guter Abkühlung mit der berechneten Menge *Diazobenzolchlorid* versetzt, ein gelber auch in Aether löslicher Niederschlag von *Dinitrophenylessigsäure-Methylätherazobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_2C[NNHC_6H_5]-COOCH_3$, welche Verbindung aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 182° krystallisirt.

A. Haller[1]) fand, dafs sich die *Natriumderivate* der *Cyanessigsäureester* mit *Diazoverbindungen* im Sinne der Gleichung $C_6H_5N{=}N{-}Cl + CHNa(CN){-}COOC_2H_5 = C_6H_5N{=}N{-}CH(CN){-}COOC_2H_5$ umsetzen. Man fügt zu der wie üblich bereiteten Lösung des *Diazochlorids* eine alkoholische Lösung der *Natriumverbindung* des Esters, nimmt den Niederschlag mit Kalilauge auf, filtrirt, übersättigt mit Schwefelsäure und krystallisirt das ausgefallene Product nach dem Waschen und Trocknen unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus siedendem Alkohol um[2]). Man erhält die neuen Körper auf diese Weise gewöhnlich in Form gelber oder hellgelber Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer, leichter in heifsem, sowie in Aether, Benzol und kaustischen

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1171; vgl. auch dessen frühere Arbeiten über Cyanessigsäurederivate: JB. f. 1887, 1601, 1640; dieser JB., S. 1795 f. — [2]) Haller benutzte Normallösungen von Natriumnitrit und salzsaurem Anilin, letztere 3 Mol. HCl enthaltend; die Toluidinlösungen waren dagegen nur halb-normal. Auf je 100 ccm (bei den Toluidinen 200) der Basenlösung wurde die äquivalente Menge Nitrit angewendet, sowie 11,3 g *Cyanessigsäure-Aethyläther*, verdünnt mit 50 g absolutem Alkohol und vermischt mit einer aus 2,3 g Natrium und 50 g Alkohol bereiteten Alkoholatlösung. Zur Darstellung der Methylester löste Er 9,9 g *Cyanessigsäure-Methyläther* in 30 g Methylalkohol und das Natrium in 50 g Holzgeist; an Stelle des metallischen Natriums kann man auch eine, die äquivalente Menge Alkali enthaltende Lösung von Natronhydrat in Alkohol (95°) anwenden.

Alkalien löslich sind und in der Wärme auch von Alkalicarbonaten aufgenommen werden; letztere Lösungen scheiden beim Erkalten Krystalle ab. Dargestellt wurden folgende Verbindungen: *Benzolazocyanessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5N=N-CH(CN)-COOCH_3$, Schmelzpunkt 86,5°[1]), der entsprechende, bei 124,9° schmelzende *Aethyläther*; *Toluol-(o)-azocyanessigsäure-Methyl-* und *-Aethyläther*, Schmelzpunkt 167,2 resp. 125,8°, sowie die analogen, sich vom *p-Toluidin* ableitenden *Methyl-* und *Aethyläther*, die bei 133,5 resp. 74,4° schmelzen. Nach Haller sind die beschriebenen, in Alkalien löslichen Körper wahre Azoverbindungen, im Gegensatz zu den aus Diazosalzen und Acetessig- resp. Malonsäure-Aethyläther hervorgehenden Verbindungen, die wie das Benzolazoaceton in neuerer Zeit als Hydrazide aufgefaſst werden[2]).

Derselbe[3]) bediente sich des *Cyanessigsäure-Aethyläthers* zu einigen weiteren Synthesen. Er lieſs auf das in absolutem Alkohol suspendirte *Natriumderivat* des Esters äquivalente Mengen verschiedener *Säurechloride*, gelöst in absolutem Aether, einwirken und verarbeitete das Reactionsproduct nach früheren Angaben[4]). Aus *o-Toluylsäurechlorid* gewann Er auf diese Weise eine dem Benzoylcyanessigsäure-Aethyläther[5]) homologe Verbindung, den *o-Toluylcyanessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CO-CH(CN)-COOC_2H_5$. Derselbe bildet Tafeln oder Prismen mit rechtwinkeliger Basis, schmilzt bei 35,2°, bleibt zuweilen lange im Zustande der Ueberschmelzung, löst sich in Alkohol, nicht in Wasser; mit letzterem erhitzt, zerfällt der Ester glatt in Alkohol, Kohlensäure und *o-Methylcyanacetophenon*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}-CO_{[2]}-CH_2(CN)$. Die durch Kochen mit gefälltem Calciumcarbonat in wässerig-alkoholischer Lösung dargestellte *Calciumverbindung des Esters*, $[C_6H_4(CH_3)-CO-\underset{|}{C}(CN, COOC_2H_5)]_2Ca . 4H_2O$, krystallisirt in kleinen, weiſsen, concentrisch gruppirten Nadeln, löst sich

---

1) Sämmtliche Angaben beziehen sich auf corrigirte Schmelzpunkte. — 2) Vgl. diesen JB., S. 1249 (Victor Meyer); daselbst, S. 1250 (Bernthsen); JB. f. 1887, 1171 und diesen JB., S. 1251 (Japp und Klingemann). — 3) Compt. rend. 107, 104. — 4) JB. f. 1887, 1640. — 5) JB. f. 1885, 1522; f. 1887, 1640.

schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Mit dem beschriebenen Ester isomer ist der *Phenylacetylcyanessigsäure-Methyläther* (aus *Phenylessigsäurechlorid*), $C_6H_5CH_2-CO-CH(CN)-COOC_2H_5$, ein gelbliches, nicht unzersetzt destillirbares, bei —60° nur dickflüssig werdendes Oel. Seine Lösungen werden, wie die des isomeren Esters — nur stärker — durch Eisenoxydsalze roth gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich der Ester in Alkohol, Kohlensäure und einen in Aether löslichen, sehr leicht schmelzenden *Körper*, der an der Luft dunkel wird und sich dann nur theilweise in Alkalien auflöst. Das *Silbersalz*, $C_6H_5-CH_2-CO-CAg(CN)-COOC_2H_5$, ein weifser Niederschlag, ist unlöslich, das in weifslichen Warzen krystallisirende *Baryumsalz* schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und zersetzt sich schon bei 100°. — Durch Einwirkung von *Zimmtsäurechlorid* auf den Natriumcyanessigsäure-Aethyläther entsteht der in Wasser unlösliche *Cinnamylcyanessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CH=CH-CO-CH(CN)-COOC_2H_5$, dessen alkoholische Lösung schwach sauer reagirt. Er krystallisirt in gelblichen, bei 104° schmelzenden Nadeln, giebt die Eisenchloridreaction und zersetzt Carbonate. Als Nebenproduct bildet sich gleichzeitig der *Dicinnamylcyanessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5CH=CH-CO)_2C(CN)-COOC_2H_5$, welcher beim Behandeln des nach dem Abdampfen der ätherisch-alkoholischen Lösung hinterbleibenden Rückstandes mit Natriumcarbonat ungelöst bleibt, aus siedendem Alkohol in feinen, gelblichen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt und nicht in Aether löslich ist.

St. Niementowski [1]) stellte eine neue, der Anthranilsäure homologe Verbindung, die *m-Homoanthranilsäure* dar. Er führte *o-Mononitro-p-toluidin*, $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]})$, nach Sandmeyer [2]) in *o-Mononitro-p-tolunitril*, $C_6H_3(CN_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]})$ [3]), über, welches der Reactionsmasse durch Auskochen mit viel Wasser entzogen, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 101°

[1]) Ber. 1888, 1534. — [2]) JB. f. 1885, 860. — [3]) Diese Verbindung ist schon früher von Leuckart, der den Schmelzpunkt 99 bis 100° angab, als m-Nitro-p-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(CN)_{[4]}$, kurz erwähnt worden; vgl. JB. f. 1886, 1310.

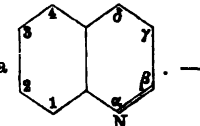
bildet, ziemlich leicht sublimirt, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist, sich in sämmtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in siedendem Wasser aber nur schwer löst. Das daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehende *o-Monoamido-p-tolunitril* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, meistens hexagonalen Blättchen, zuweilen in abgestumpften Spiefsen, schmilzt bei ca. 94°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in heifsem Wasser, gewöhnlichem Aether und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, nicht in kaltem Wasser und wird durch concentrirte Salzsäure bei 180° in *m-Toluidin*, Kohlensäure und Ammoniak gespalten. *o-Acetamido-p-tolunitril*, $C_6H_3(CN_{[1]}, NHCOCH_{3[2]}, CH_{3[4]})$, bildet weifse, bei 133° schmelzende Nadeln, löst sich nur schwer in Schwefelkohlenstoff, heifsem Petroläther (Siedepunkt 100 bis 120°) und siedendem Wasser, nicht in kalten Alkalien oder Säuren. *o-Monoamido-p-toluylamid*, $C_6H_3(CONH_{2[1]}, NH_{2[2]}, CH_{3[4]})$, wird erhalten, wenn man bei dem Verseifen des o-Amido-p-tolunitrils mit verdünnter, wässeriger Kalilauge das Erhitzen unterbricht, sobald sich alles Nitril gelöst hat, und die Flüssigkeit erkalten läfst. Die Verbindung [1]) krystallisirt in weifsen, sehr dünnen, stark irisirenden Blättchen, seltener in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147°, löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, ferner in (siedendem) Wasser und Benzol, ziemlich schwer in heifsem Petroläther, nicht in Schwefelkohlenstoff. Das sehr leicht lösliche *salzsaure Salz* krystallisirt in Nadeln, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. Durch Kochen von o-Amido-p-toluylamid mit überschüssigem *Essigsäureanhydrid*, Stehenlassen oder Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser, erhält man Nadeln, welche, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 255° schmelzen.

---

[1]) In einer Anmerkung lenkt Niementowski die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Darstellung der *Säureamide* aus *Nitrilen*. Wie aus zahlreichen angeführten Beispielen ersichtlich, scheint obige in den meisten Hand- und Lehrbüchern nicht erwähnte Reaction eine allgemeine zu sein, und in vielen Fällen vor jedem anderen Verfahren den Vorzug zu verdienen.

Nach den Untersuchungen von **Weddige**[1]) legt **Niementowski** dieser Verbindung die Constitutionsformel $(CH_3)_{[2]}C_6H_3{=}[-C(OH_{[\delta]})$ $=N_{[\gamma]}-C(CH_{3[\beta]}){=}N_{[\alpha]}-]$ resp. $(CH_3)C_6H_3{=}[-CO_{[\delta]}-NH_{[\gamma]}-C(CH_3)_{[\beta]}$ $=N_{[\alpha]}]$ bei[2]) und betrachtet sie somit als *Anhydroacetyl-o-amido-p-toluylamid* (*β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin*), entstanden durch Wasserabspaltung aus dem zunächst gebildeten *o-Acetamido-p-toluylamid*. Der neue Körper krystallisirt in haarfeinen, sehr langen, strahlig gruppirten, weifsen Nadeln, die schon in der Kälte in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, ferner in Säuren sowie Alkalien, sehr leicht in siedendem Benzol, bedeutend schwerer in siedendem Petroläther (Siedepunkt 100 bis 120°), sehr schwer in gewöhnlichem Aether und in siedendem Wasser löslich sind. Mit *Acetessigäther* giebt das o-Amido-p-toluylamid ein dem beschriebenen in der Constitution ähnliches *Condensationsproduct*, mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine als *Toluylazimid* zu bezeichnende Azimidoverbindung: $CH_3-C_6H_3(CONH_2, NH_2).HCl + HNO_2 = CH_3$ $-C_6H_3(CONH_2, N{=}N-Cl) + 2H_2O$; $CH_3-C_6H_3(CONH_2, N{=}N-Cl)$ $= CH_3-C_6H_3{=}[-CO-NH-N{=}N-] + HCl$. Der neue Körper[3]) schmilzt unter Zersetzung bei 226°, löst sich kaum in Wasser, dagegen in siedendem Chloroform, schwieriger in Benzol, leicht und ohne Zersetzung in concentrirten Säuren, sehr leicht in Alkohol, sowie in ganz verdünnten Alkalilösungen. Durch Kochen des o-Amido-p-tolunitrils oder des entsprechenden Amids mit wässeriger Kalilauge bis zum Verschwinden der Ammoniakentwickelung, entsteht das *Kaliumsalz* der *m-Homoanthranilsäure* (*o-Amido-p-toluylsäure*), $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_{2[2]}, CH_{3[4]})$. Die Säure krystallisirt aus 96procentigem Weingeist in derben, abgestumpften Nadeln, aus stark verdünntem Weingeist in undeutlichen Blättchen oder haarfeinen, gekrümmten Nadeln, schmilzt unter Ent-

---

[1]) JB. f. 1887, 2007. — [2]) Bezogen auf das Schema 

. —

[3]) Ueber eine ähnliche Azimidoverbindung aus o-Amidobenzamid vgl. **Weddige** und **Finger**, JB. f. 1887, 2006.

wickelung von Kohlensäure bei 177°, ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser, Petroläther (Siedepunkt 100 bis 120°) und Schwefelkohlenstoff. Sie liefert mit Säuren und Metalloxyden zwei Reihen von *Salzen*, durch salpetrige Säure geht sie in die bei 174° (uncorr.) schmelzende *m-Homosalicylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[4]}, OH_{[2]}, COOH_{[1]})$ über, welche mit Eisenchlorid die charakteristische bläulichviolette Färbung giebt. Die m-Homoanthranilsäure liefert beim Zusammenschmelzen mit *Harnstoff* unter Ammoniakentwickelung ein oberhalb 360° schmelzendes *Condensationsproduct*, bei längerem Kochen mit *Acetessigäther* einen aus Amylalkohol in langen, feinen Nadeln krystallisirenden, bei 220° noch festen *Körper*, mit *Essigsäureanhydrid* *o-Acetamido-p-toluylsäure*, CH_3–$C_6H_3(COOH, NHCOCH_3)$. Letztere krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, löst sich leicht in kaltem Chloroform und siedendem Benzol, sehr schwer in heifsem Wasser und Petroläther. Das sehr leicht lösliche *Ammoniumsalz* der Acetylverbindung krystallisirt in Nadeln, ihr sehr schwer lösliches *Silbersalz* aus siedendem Wasser in undeutlich ausgebildeten rehbraunen Drusen.

Später hat Derselbe in Gemeinschaft mit Br. Rozański[1]) das folgende geeignete Verfahren zur Darstellung der *o-Mononitro-p-toluylsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]})$, ermittelt: Man erhitzt 4 g des oben beschriebenen o-Nitro-p-tolunitrils mit 12 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,17) 8 bis 10 Stunden lang auf circa 195° [2]), wäscht die sich beim Erkalten in langen, weifsen Nadeln abscheidende Säure mit kaltem Wasser, löst sie in Soda, fällt dieselbe aus der mit Aether behandelten alkalischen Lösung durch Salzsäure und krystallisirt sie aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser um. Die Säure erscheint daraus in centimeterlangen, ziemlich dicken, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 161°, aus verdünntem Alkohol, sowie Benzol bei langsamem Erkalten in hübschen, prismatischen Krystallen, welche nach

---

[1]) Ber. 1888, 1992. — [2]) Wird die angegebene Temperatur und Zeitdauer des Erhitzens überschritten, so entsteht ein weniger reines Product; aufserdem zerspringen die Röhren leicht.

K. Haushoffer dem monoklinen System angehören. $a:b:c = 0{,}7564:1:0{,}8226$; $\beta = 82^0 46'$. Beobachtete Formen: $\infty P(110)$, $P\infty(011)$, $P\infty(\bar{1}01)$, $-P\infty(101)$, $\infty P\infty(010)$. Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 106^0 23'$, $(110):(011) = 117^0 42'$, $(011):(0\bar{1}1) = 101^0 35'$, $(011):(010) = 129^0 25'$, $(\bar{1}01):(110) = 123^0 28'$, $(011):(\bar{1}10) = 107^0 41'$, $(011):(\bar{1}01) = 118^0 45'$. Die Auslöschungsrichtungen auf $(\bar{1}10)$ schneiden die Prismenkante unter einem Winkel von ca. 43^0. Die Säure sublimirt unzersetzt in schneeweifsen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Aether, Chloroform und Benzol, besonders in der Wärme. Die Darstellung ihres *Aethyläthers* gelang weder auf dem üblichen Wege, noch mittelst des *Silbersalzes.* Letzteres krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die in siedendem Wasser schwer, in kaltem und in Weingeist nicht löslich sind. Das *Ammoniumsalz* bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, das auch in heifsem Wasser schwer lösliche *Bleisalz* feine Nädelchen, das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(CH_3, NO_2)COO]_2Ba . 4H_2O$, permutterglänzende, zu Rosetten vereinigte Blättchen, welche, bei 135^0 getrocknet, in eine glasige Masse übergehen, von Wasser sehr leicht, von absolutem Alkohol nur ziemlich schwer aufgenommen werden; das bedeutend schwerer lösliche, wasserfreie *Calciumsalz* krystallisirt in gut ausgebildeten, grofsen, gelblichen Kryställchen; das 1 Mol. Wasser enthaltende *Kupfersalz*, kleine, bläulichgrüne Schuppen, ist in kaltem Wasser und Alkohol fast ganz unlöslich; aus siedendem Wasser scheidet es sich in kleinen, rhombischen Täfelchen ab und erleidet bei längerem Kochen Zersetzung. In der Lösung des Ammoniumsalzes entsteht durch Eisenchlorid ein amorpher, rehbrauner, durch Mercurinitrat ein aus siedendem Wasser in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirender, weifser Niederschlag, mit Nickel-, Kobalt- und Zinksalzen dagegen keine Fällung. Sämmtliche Salze der o-Nitro-p-toluylsäure verpuffen bei höherer Temperatur. Das *Amid*, dargestellt nach der oben angegebenen Methode [1]), wird zweckmäfsig durch Abkühlen der

---

[1]) S. 1953 (o-Amido-p-tolunitril); dasselbe Amid hatten schon Leuckart

Reactionsmasse auf 0° abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus 95procentigem Weingeist gereinigt; es erscheint daraus in Säulchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 153°, aus siedendem, schwer flüchtigen Petroläther oder heifsem Benzol in haarfeinen, langen Nadeln, löst sich in Wasser, Methylalkohol, sowie kochendem Aether und geht durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure in o-Nitro-p-toluylsäure über, welche durch Zinn und Salzsäure mit ausnehmender Leichtigkeit zu *m-Homoanthranilsäure* (S. 1954) reducirt wird. Es gelang Ihnen nicht, letztere nach dem von Sandmeyer[1]) zur Umwandlung der Monoamidobenzoësäuren in Phtalsäuren benutzten Verfahren in eine Homophtalsäure überzuführen, vielmehr erhielten Sie statt dieser schliefslich immer nur bei 175° (uncorr.) schmelzende Nadeln der leicht sublimirenden *m-Homosalicylsäure* (S. 1955). Aus dieser Beobachtung und anderen ähnlichen, von Sandmeyer[2]) und von Ahrens[3]), folgern Dieselben, dafs bei solchen Diazokörpern, welche in der o-Stellung zur Diazogruppe eine COOH- oder eine OH-Gruppe enthalten, die Einführung der Cyangruppe auf dem angegebenen Wege bei weitem schwieriger erfolge als bei anderen Diazokörpern. Sie schliefsen ferner aus der Thatsache, dafs die von Ihnen dargestellte Nitrotoluylsäure unzweifelhaft o-Nitro-p-toluylsäure ist, es seien die β- und *γ-Mononitrotoluylsäure* von Landolph[4]) und Fittica[5]), wovon erstere mit der Structurformel einer o-Nitro-p-toluylsäure in dem Lehrbuch von Roscoe und Schorlemmer[6]) angeführt ist, keine einheitlichen Körper; eine Stütze für diese Behauptung erblicken Sie in den Untersuchungen von Gerichten[7]) resp. von Widman und Bladin[8]), wonach das sogenannte feste β-Nitrocymol, welches die γ-Nitrotoluylsäure geliefert hatte, hauptsächlich aus p-Toluylsäure bestand, das flüssige Nitrocymol aber das p-Tolylmethylketon darstellt.

---

und Holzborn bei der Reduction des o-Nitro-p-tolunitrils mit Schwefelwasserstoff in Händen; vgl. JB. f. 1887, 2054. — [1]) JB. f. 1885, 1473. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1887, 653. — [4]) JB. f. 1873, 367 f. — [5]) JB. f. 1873, 364; f. 1874, 395, wo das Citat heifsen mufs S. 1357. — [6]) Bd. IV, 699; vgl. auch Beilstein, Handb. d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. II, 863. — [7]) JB. f. 1878, 435. — [8]) JB. f. 1886, 600.

A. Fock[1]) beschrieb die Krystallformen des *Phenyldithiocarbonamin-* und *Anisyldithiocarbaminsäure-Aethylenäthers*[2]) auch an einer anderen Stelle.

Von Demselben[3]) sind die Krystalle des *Kreosolcarbonsäure-Methyläthers*[4]) jetzt auch an einem anderen Orte beschrieben worden.

A. Oglialoro und G. Cannone[5]) bedienten sich zur Darstellung der *o-* resp. *p-Kresolglycolsäure*, C_6H_4=(–CH_3, –O–CH_2–COOH), eines ähnlichen Verfahrens, wie es früher Giacosa[6]) behufs Gewinnung der Phenylglycolsäure (Phenoxylessig-, Glycolphenyläthersäure) angewendet hat. Sie schmolzen 98 g reinsten *o-Kresols* und 84 g *Monochloressigsäure* bei Wasserbadtemperatur in einem Porcellangefäfse, fügten unter beständigem Umrühren allmählich 400 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,3 hinzu, krystallisirten das halbfeste, gelblichrothe Reactionsproduct nach dem Absaugen[7]) aus möglichst wenig siedendem Wasser um und reinigten die aus heifser, wässeriger Lösung mittelst Salzsäure abgeschiedene o-Kresolglycolsäure auf gleiche Weise. Die Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 151 bis 152°; in kaltem Wasser ist sie noch schwieriger löslich als in heifsem. Das *Natriumsalz* ist im Gegensatz zu dem der *p-Kresolglycolsäure* sehr leicht löslich in Wasser; 100 g des letzteren lösen bei 13° 10,32 g (wasserfreies) p-kresolglycolsaures Natron, dagegen mehr als 40 Proc. des o-Salzes. Das *Baryumsalz* der o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ba . 4 H_2O$, krystallisirt in zu Gruppen vereinigten Blättchen, die bei 120° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser ist das sich ähnlich verhaltende, leicht zersetzliche *Bleisalz*, $(C_9H_9O_3)_2Pb . H_2O$.

O. Aschan[8]) empfiehlt zur Darstellung der *Oxanilsäure*, 20 g *Anilin* mit 25 g *Oxalsäure* eine Stunde lang auf 130 bis 140° zu erhitzen, die Masse in kochendem Wasser zu lösen, das

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 270, 271. — [2]) Dieser JB., S. 771. — [3]) Zeitschr. Kryst. 14, 59. — [4]) JB. f. 1886, 1445. — [5]) Gazz. chim. ital. 18, 511. — [6]) JB. f. 1879, 699 (Phenoxacetsäure). — [7]) Aus der Mutterlauge läfst sich durch Ansäuern eine etwas unreinere Säure gewinnen. — [8]) Ber. (Ausz.) 1888, 288.

sich beim Erkalten ausscheidende *saure oxanilsaure Anilin* mittelst warmer, verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen und die Oxanilsäure mit Aether aufzunehmen. Die Ausbeute beträgt 73 Proc. Die Salze dieser Säure sind gegen verdünnte Mineralsäuren sehr beständig; eine wässerige Oxanilsäurelösung wird deshalb durch die meisten Metallsalze gefällt; mit Kalium- und Natriumnitrat erhält man die *sauren Salze* $C_{16}H_{13}N_2O_6K.H_2O$ resp. $C_{16}H_{13}N_2O_6Na.3H_2O$.

J. Mauthner und W. Suida[1]) brachten eine Abhandlung über einige *aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure.* Die schon früher[2]) beschriebene *Oxal-o-toluidsäure*, $C_9H_9NO_3$, haben Sie jetzt auch durch Einwirkung von *Oxalsäure-Aethyläther* auf *o-Toluidin* (je 1 Mol.) bei höherer Temperatur gewonnen. Der *Aethyläther* der Säure wurde von einer geringen Menge gleichzeitig entstandenen *Oxal-o-toluids* durch Alkohol getrennt und mit wässeriger Kalilauge verseift. Nach neueren Beobachtungen wird die Oxal-o-toluidsäure, wenn man sie unter Einhaltung einer möglichst niederen Zersetzungstemperatur erhitzt und, wie sich bei einem Versuch, den Imidwasserstoff durch eine Acetylgruppe zu ersetzen, gezeigt hat, auch beim Erwärmen mit *Acetylchlorid* im Sinne der Gleichung $2C_9H_9NO_3 = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + CO + H_2O$ gespalten. Die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2$, das *Oxal-o-toluid*[3]), welches schon von L. Weifs[4]) durch Erhitzen von oxalsaurem o-Toluidin auf 200° dargestellt worden ist, läfst sich einfacher durch Erwärmen *entwässerter Oxalsäure* (1 Mol.) mit o-Toluidin (2 Mol.) auf 220° gewinnen. Das mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschene Rohproduct schmilzt, aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt, bei 207 bis 208°. Mauthner und Suida halten das Oxal-o-toluid für identisch mit Ladenburg's „*Polyformotoluid*"[5]) und führen den geringen Unterschied im Schmelzpunkt auf analytisch nicht mehr nachweisbare Ver-

[1]) Monatsh. Chem. 9, 736; Wien. Akad. Ber. (IIb.) 97, 792. — [2]) JB. f. 1886, 1124. — [3]) Daselbst. — [4]) N. Handwörterb. d. Chem. 4, 957. — [5]) Vgl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 2. Aufl. II, 322 und JB. f. 1877, 483, wo es im Satz: Ladenburg hat etc. statt salzsaurem Toluidin heifsen mufs *oxalsaurem Toluidin.*

unreinigungen zurück. Oxal-o-toluid geht durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in heifser, neutraler Lösung in *Oxanilid-di-o-carbonsäure*, $[C_6H_4(COOH, NH-CO-)]_2$, über; dieselbe Säure entsteht, jedoch gleichfalls nur in geringer Menge, neben einem *Körper* von der kleinsten Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ auch bei Einwirkung von 2 Mol. *Anthranil-* auf 1 Mol. *Oxalsäure*. Eine bessere Ausbeute erhielten Dieselben, als Sie ein inniges Gemenge von *Anthranilsäure* (2 Mol.) und *Oxalsäure-Aethyläther* (1 Mol.) auf 140 bis 150° erhitzten, bis keine Alkoholdämpfe mehr entwichen, das nach dem Erkalten erstarrte Product erst mit Wasser wuschen und dann auskochten, wobei ein krystallinischer Körper in Lösung ging, der seiner Zusammensetzung nach *Aethylkynur-* oder *Aethyloxalylanthranilsäure* [1]) gewesen sein dürfte. Den in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand behandelten Sie in der Wärme mit Ammoniak, fällten aus der mit Thierkohle gereinigten Lösung die Oxanilid-di-o-carbonsäure mit Schwefelsäure und trockneten den thonerdeartigen Niederschlag bei 105°. Die durch Oxydation (s. o.) dargestellte Säure konnte durch Umkrystallisiren aus Eisessig farblos und als anscheinend krystallinische Masse gewonnen werden. — Von Salzen wurden untersucht: das weifse, flockige, sich beim Trocknen über Schwefelsäure stark bräunende *Silbersalz*, $C_{16}H_{10}Ag_2N_2O_6$, dargestellt aus dem körnig-krystallinischen *Kaliumsalz*, sowie ein hellgrünes, *basisches Kupfersalz*, $C_{16}H_{10}N_2O_6Cu . CuO$. — Dieselben gewannen ferner durch Erhitzen von *äthyloxalsaurem Kalium* mit *α-Amido-m-xylol* [2]) auf 180 bis 190° bis zum Erstarren der Masse die *Oxalxylidsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}(_{[4]}NH-CO-COOH)$, und nach demselben Verfahren aus *ψ-Cumidin* vom Schmelzpunkt 63° [3]) die *Oxal-ψ-cumidsäure*; im letzteren Falle erwärmten Sie das Gemenge bis zum Aufhören der Alkoholentwickelung auf 200°. Die Schmelzen wurden danach

---

[1]) JB. f. 1882, 632. — [2]) Diese Base wird aus dem technischen Xylidin beim Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Salz krystallinisch abgeschieden. — [3]) Weitere Angaben über den Schmelzpunkt sind gemacht worden von Schaper, JB. f. 1867, 699 (62°), A. W. Hofmann, JB. f. 1882, 542 (63°); nach K. Auwers, vgl. die JB. f. 1885, 1271 citirte Abhandlung, S. 2661 schmilzt die reine Verbindung erst bei 68°.

in Wasser gelöst und die in dem Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure entstandene Fällung aus Wasser umkrystallisirt. Beide Säuren enthalten ein Molekül Krystallwasser; dasselbe läfst sich in der Oxalxylidsäure bei höherer Temperatur nicht bestimmen, da ihre weifsen Krystallnadeln schon bei 85° theilweise sublimiren; die lufttrockene Säure schmilzt unter Zersetzung bei 128 bis 129° und ähnelt in ihren Eigenschaften der Oxal-o-toluidsäure. Das *Silber-* und das *Calciumsalz*, $C_{10}H_{10}AgNO_3$ resp. $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$, krystallisiren in farblosen Nadeln; der Wassergehalt des Calciumsalzes betrug 8,67 Proc.[1]). Die schwach gelblich gefärbten Nadeln der *Oxal-ψ-cumidsäure* werden bei 100° wasserfrei; die lufttrockene Säure, $C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}([6]NH–CO–COOH).H_2O$, schmilzt unter Gasentwickelung bei 167°. Das *Natriumsalz*, $C_{11}H_{12}NaNO_3 . 3H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, das *saure Kaliumsalz*, $C_{11}H_{12}KNO_3 . C_{11}H_{13}NO_3$, in wasserfreien Nadeln, das entsprechend zusammengesetzte *saure Silbersalz* in seideglänzenden Nadelbüscheln. Das *neutrale Silbersalz*, $C_{11}H_{12}AgNO_3$, fällt als weifser, krystallinischer Niederschlag, das auch in heifsem Wasser sehr schwer lösliche *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ca . H_2O$, als Krystallpulver aus. Die Oxalxylid- und Oxal-ψ-cumidsäure zersetzten sich beim Erhitzen analog der Oxal-o-toluidsäure in *Oxalxylid*, $[C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}([4]NH–CO–)]_2$, resp. *Oxal-ψ-cumid*, $[C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}(NH–CO–)]_2$. Man wäscht die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Benzol und Eisessig um. Das *Xylid* bildet, auf diese Weise dargestellt, farblose, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, Genz[2]) fand denselben früher bei 204°. Die farblosen, glänzenden Nadeln des Oxal-ψ-cumids schmelzen bei 230°. Das *Oxalxylid* entsteht auch durch Einwirkung von *α-Amido-m-xylol* (2 Mol.) auf *Oxalsäure-Aethyläther* oder *Oxalsäure* (1 Mol.); ebenso *Oxal-ψ-cumid* beim Zusammenschmelzen von *ψ-Cumidin* und *wasserfreier Oxalsäure* in dem vorstehend angegebenen Verhältnifs. Die Beobachtungen von Mauthner und

---

[1]) Diese Zahl liegt zwischen den sich für 2 und 2,5 Mol. berechnenden Werthen. — [2]) JB. f. 1870, 770 (Dixylyloxamid).

Suida lassen sich dahin verallgemeinern, dafs die *aromatischen Oxaminsäuren* leicht und glatt durch Einwirkung der *aromatischen Basen* auf *Kaliumäthyloxalat* gewonnen werden können; dafs sie aus Wasser sämmtlich in 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln krystallisiren und beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abspaltung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure aus je 2 Mol. in die entsprechenden *Derivate des Oxamids* übergehen.

Dieselben[1]) berichteten über die *Phenylglycin-o-carbonsäure*, sowie über die Gewinnung des Glycocolls. Ihre Bemühungen, erstere Säure durch Oxydation des *o-Tolylglycocolls* oder durch Zusammenschmelzen von *Anthranilsäure* (2 Mol.) und *Monochloressigsäure* (1 Mol.) darzustellen, blieben erfolglos; auch als Sie letztere beiden Körper in Gegenwart von Wasser mehrere Stunden lang am Rückflufskühler erhitzten, erhielten Sie nur wenig der gewünschten Säure; eine befriedigende Ausbeute wurde erst erzielt, nachdem Sie die Beobachtung gemacht hatten, dafs es bei Herstellung von *Glycocollderivaten* vortheilhaft sei, auf *ein* Molekül *Monochloressigsäure* nur *ein* Molekül der betreffenden *Base* anzuwenden und das zweite, welches nach dem bis jetzt üblichen Verfahren zur Bindung der entstehenden Halogenwasserstoffsäure diente, durch eine äquivalente Menge eines Metallcarbonates zu ersetzen. Zur Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure verfuhren Sie demgemäfs in folgender Weise: 25 g *Anthranil-*, 20,6 g *Monochloressigsäure* und 32,8 g Natriumcarbonat[2]) wurden in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers mehrere Stunden gekocht, nach dem Abkühlen mit Salz- oder Schwefelsäure übersättigt, die nach eintägigem Stehen abgeschiedene Säure abfiltrirt, gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Diese *Phenylglycin-o-carbonsäure*, $C_6H_4{=}(NH_{[1]}{-}CH_2{-}COOH, COOH_{[2]})$, ein sandiges, krystallinisches, hellgelbes Pulver, schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 207°; das hinterbleibende, in Wasser lösliche Product

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 727; Wien. Akad. Ber. (IIb.) 97, 783. — [2]) Diese Verhältnisse erwiesen sich am geeignetsten.

ist wahrscheinlich *Phenylglycocoll*. Die Säure löst sich in Alkohol, Eisessig und Aether, in Chloroform und Benzol ist sie dagegen nahezu unlöslich. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat einen in Ammoniak und Salpetersäure löslichen, äufserst zersetzlichen, voluminösen, mit Bleiacetat einen weifsen, flockigen, mit Eisenchlorid einen violettbraunen, mit Quecksilberchlorid erst beim Kochen einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Kupferacetat bewirkt in der Kälte in dieser Lösung keine Fällung, beim Kochen scheidet sich ein brauner Beschlag ab; Fehling'sche Lösung wird jedoch nicht reducirt. Das *saure Kaliumsalz*, $C_9H_8NO_4K$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopisch-kleinen, farblosen Blättchen, das *Calciumsalz* bildet, mit Alkohol gefällt, einen weifsen, voluminösen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, der Formel $C_9H_7NO_4Ca$ entspricht; das *Baryumsalz*, $C_9H_7NO_4Ba . 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in breiten Nadeln. Bei dem Versuch, die Säure mittelst Chlorwasserstoff in üblicher Weise zu ätherificiren, entstand, neben einem in Chloroform schwer löslichen, noch nicht näher untersuchten Körper, nur eine krystallinische *Aethersäure*, $C_{11}H_{13}NO_4$. Man gewinnt dieselbe, wenn man das mit Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, anfangs ölige Product in wenig Chloroform aufnimmt, das Filtrat mit viel Petroleumäther versetzt und die von einem ausfallenden harzigen Körper rasch getrennte Flüssigkeit einige Zeit stehen läfst. — Als Mauthner und Suida das neue Verfahren auch zur Darstellung des *Glycocolls* selbst benutzten, ergaben sich bei Anwendung von kohlensaurem Natrium neben Ammoniak nur einige Schwierigkeiten wegen Entfernung des entstandenen Chlornatriums; trotzdem betrug die Ausbeute an Glycocoll, berechnet nach dem Gewichte des zur Abscheidung benutzten Kupfersalzes, 16 bis 18 Proc. der theoretischen Menge; dieselbe wurde wesentlich erhöht und die Darstellung noch bedeutend vereinfacht, als Sie das Natriumcarbonat durch Bleicarbonat ersetzten. Dieselben fanden ferner, dafs man durch drei- bis vierstündiges Kochen von *Monochloressigsäure* und Natriumcarbonat (je 1 Mol.) in wässeriger Lösung dreiviertel der berechneten Menge an *Glycolsäure* gewinnen kann,

wenn die gekochte Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, mit einer concentrirten Lösung von Calciumacetat versetzt und das sich nach einiger Zeit in schönen Krystallbüscheln abscheidende *Calciumsalz* mittelst Oxalsäure zerlegt wird.

Die von R. Fittig und Dietzel[1]) früher gemachte Beobachtung, dafs die Condensation von Acetessigäther mit Brenzweinsäure genau in derselben Weise verläuft, wie die mit Bernsteinsäure, veranlafste Fittig und A. Schlösser[2]) zu prüfen, ob die Reaction zwischen *β-Ketonsäureestern* und *zweibasischen Säuren* eine allgemeine sei. In der That erhielten Dieselben bei der Einwirkung von *Benzoylessigsäure-Aethyläther* auf *bernsteinsaures Natrium*, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, eine *einbasische Aethersäure*, $C_{15}H_{14}O_5$, welche kurze, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 112,5° bildet, und von Barytwasser leicht in Alkohol und die der Methronsäure[1]) völlig analoge *Phenythronsäure*, $C_{13}H_{10}O_5$, gespalten wird. Letztere Säure löst sich in heifsem Wasser ziemlich leicht, krystallisirt daraus in langen, seideartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193° und giebt denselben bei 45,5° schmelzenden *Diäthyläther*, wie die ursprüngliche Aethersäure. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sich die Phenythronsäure, analog der Methron- und Methylmethronsäure[2]), in Kohlensäure, eine einbasische, der Pyrotritarsäure entsprechende Säure, $C_{12}H_{10}O_3$, lange, in heifsem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 145°, welche Sie *Phenuvinsäure* nennen und in einen neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper, $C_{11}H_{10}O$, der in dünnen Nadeln, oder bei langsamer Abscheidung aus Alkohol, in kurzen, farblosen, zwischen 39,5 bis 40° schmelzenden Säulen krystallisirt und bestimmt identisch ist mit der von Paal[3]) als *Phenylmethylfurfuran* beschriebenen Verbindung. Den Verlauf der Condensation des Benzoylessigäthers mit Bernsteinsäure veranschaulichten Dieselben durch die Gleichung $C_6H_5\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}COOC_2H_5 + COOH\text{–}(CH_2)_2\text{–}COOH = C_2H_5OOC\text{–}CH_2\text{–}C(OH, C_6H_5)\text{–}CH(COOH)\text{–}CH_2\text{–}COOH = [\text{–}(C_2H_5OOC)\text{–}C{=}C(C_6H_5)\text{–}CH(COOH)\text{–}CH_2\text{–}]{=}CO + 2H_2O$,

1) JB. f. 1885, 1353. — 2) Ber. 1888, 2133. — 3) JB. f. 1884, 1288.

woraus für die *Phenuvinsäure* und den *neutralen Körper* die Formeln [–HC=C(C_6H_5)–CH(COOH)–CH_2–]=CO und [–HC=C(C_6H_5)–CH_2–CH_2–]=CO folgen; auch die Reaction von Paal führt nach Ihrer Auffassung zu derselben Formel für die Verbindung $C_{11}H_{10}O$, wenn man die Condensation der Acetophenonacetessigsäure durch die Gleichung CH_3–CO–CH[CH_2–CO–C_6H_5]–COOH = [–CH=C(C_6H_5)–CH_2–CH(COOH)–]=CO + H_2O ausdrückt. Es ist leicht ersichtlich, warum, wie durch den Versuch bestätigt wurde, die *Phenuvinsäure* verschieden sein mufs von Paal's sogenannter *Phenylmethylfurfurancarbonsäure* [1]). Einen weiteren Beweis zu Gunsten Ihrer Anschauung finden Sie in der Thatsache, dafs die Sylvancarbonessigsäure Polonowsky's [2]) identisch ist mit der *Methronsäure* [3]); die Entstehung dieser Säure aus Acetessigäther und Glyoxal erklärt sich viel ungezwungener als nach Paal, in folgender Weise: 2 CH_3–CO–CH_2–COOH + OHC–CHO = CH_3–C(OH)–CH(COOH)–CH(OH)–CH(OH)–C($COCH_3$, COOH); – 2 H_2O = [–C(COOH)=C(CH_3)–C($COCH_3$, COOH)–CH_2–]=CO [4]); die erhaltene *Sylvancarbonacetessigsäure* verliert dann in irgend einer Phase der Reaction die Acetylgruppe und geht in *Sylvancarbonessigsäure* (Methronsäure), [–C(COOH)=C(CH_3)–CH(COOH)–CH_2–]=CO, über. Schliefslich erinnern Dieselben daran, wie eigenthümlich sich CO und C(OH) in Ringen verhalten; Sie glauben, dafs manche auffällige Erscheinungen, welche bei einigen der in Rede stehenden Körpergruppe angehörigen Verbindungen bemerkt worden sind, dadurch verständlich würden, dafs man, wie es neuerdings häufiger geschieht, die Ringe (–HC=CH–CH_2–CH_2–)=CO und (–HC=CH–CH_2–CH=)≡C(OH) für identisch erkläre. Die schon von Paal (l. c.) beobachtete, von Ihnen bestätigte Thatsache, dafs das völlig reine, schön krystallisirte *Phenyltetrylon* (sogenanntes Phenylmethylfurfuran) sich selbst im Exsiccator schon nach einigen Tagen verflüssigt, scheint Ihnen auf die wirkliche Existenz von zwei sogenannten *tautomeren Formen* hinzudeuten.

---

[1]) JB. f. 1884, 1291. — [2]) Dieser JB., S. 1764 f. — [3]) JB. f. 1885, 1353. — [4]) Der Einfachheit wegen sind die Formeln der Säuren, statt jene der Ester, geschrieben.

A. Bistrzycki[1]) prüfte, im Anschluſs an die Untersuchungen von C. Liebermann[2]), das Verhalten der *Opiansäure* als der am leichtesten zugänglichen o-Aldehydocarbonsäure gegen *substituirte Phenylhydrazine* und einige *Diamidoverbindungen*. Als Derselbe eine heiſse, concentrirte Lösung von je 1 Mol. der genannten Säure und krystallisirtem Natriumacetat mit einer solchen von 1 Mol. *as-Diphenylhydrazinchlorhydrat*, welche eine Spur Salzsäure enthielt, einige Minuten kochte und die anfangs ölige, beim Erkalten zu einem grünlichen Harz erstarrte Abscheidung aus wenig siedendem Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisirte, erhielt Er die *Diphenylhydrazonopiansäure*, $C_6H_2[(OCH_3)_2, COOH, CH{=}N{-}N(C_6H_5)_2] = C_{22}H_{20}N_2O_4$, in reichlicher Menge. Die Säure krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, welche nach vorherigem Erweichen zwischen 171 bis 172° schmelzen, in der Wärme leicht von Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, ferner von verdünnten Alkalien, sowie kalter, concentrirter Schwefelsäure, ziemlich leicht von Aether aufgenommen werden, sich in Ligroïn dagegen fast nicht lösen. Ihre gelbbraune, schwefelsaure Lösung färbt sich bald tiefgrün. Das in heiſsem Wasser schwer lösliche *Calciumsalz*, $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ca \cdot 8H_2O$, bildet schimmernde Blättchen. — *Diphenylhydrazonmononitroopiansäure*, $C_{22}H_{19}N_3O_6$, in analoger Weise wie die Opiansäureverbindung dargestellt[3]), krystallisirt aus heiſsem Alkohol in prachtvollen, glänzenden, orangefarbigen, kleinen Prismen, welche den in ihnen enthaltenen Krystallalkohol schon an der Luft rasch verlieren und trocken bei 217° schmelzen. Die Säure löst sich schwer in Benzol und Aether, leicht in heiſsem Eisessig und in den oben genannten organischen Lösungsmitteln; concentrirte Schwefelsäure wird durch eine Spur dieser Nitrosäure tiefblau gefärbt, die Farbe geht in Grün über und verschwindet endlich ganz. Das Krystallwasser enthaltende *Calciumsalz*, $(C_{22}H_{18}N_3O_6)_2Ca$, bildet schöne, rothe, mikroskopische Nadeln. Aus heiſs bereiteten und kurze Zeit zusammen gekochten concentrirten, alkoholischen

---

[1]) Ber. 1888, 2518. — [2]) JB. f. 1886, 1480 ff. — [3]) Bei diesem Versuche wurde die doppelte Menge Natriumacetat angewendet.

Lösungen gleicher Moleküle *Opiansäure* und *Hydrazobenzol* (*s-Diphenylhydrazin*) scheiden sich beim Erkalten weifse, blätterige Krystalle von *Opianylhydrazobenzol*, $C_{22}H_{20}N_2O_4$, ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol zwischen 186 bis 188° schmelzen, sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aceton, sowie in Chloroform, kaum in Aether und Ligroïn, nicht in verdünnten, ätzenden oder kohlensauren Alkalien lösen. Bistrzycki nimmt an, die Bildung des Opianylhydrazobenzols erfolge in der Weise, dafs die Opiansäure in ihrer tautomeren Form [1]) auf das Hydrazobenzol einwirke im Sinne der Gleichung $(OCH_3)_2C_6H_2$=[-CO-, -CH(OH)-]=O + C_6H_5NH-NH-C_6H_5 = $(OCH_3)_2C_6H_2$=[-CO-, -CH(NC_6H_5-NHC_6H_5)-]=O + H_2O. — *Mononitroopiansäure* und *Hydrazobenzol* reagiren ebensowenig auf einander wie *Trinitrohydrazobenzol* und *Opiansäure*. Ein Versuch, letztere mit einem anderen symmetrischen Hydrazin, dem *s-Allylphenylhydrazin* [2]), zu condensiren, lieferte ein Product, welches nicht genügend gereinigt werden konnte. — *Benzidylopiansäure*, $C_{32}H_{28}N_2O_8$, entsteht durch kurzes Kochen wässeriger Lösungen von *Opiansäure* (2 oder auch nur 1 Mol.) und *Benzidin* (1 Mol.); der weifse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wird mit heifsem Alkohol behandelt und bei 120° getrocknet; die Säure läfst sich nur aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, wobei sie sich ziemlich stark färbt. Sie schmilzt bei 320° noch nicht, wird von Sodalösung oder verdünnten, ätzenden Alkalien nur in der Wärme aufgenommen und aus solchen Lösungen durch Essigsäure wieder unverändert gefällt. — *Opiansäure* und *Harnstoff* (je 1 Mol.) vereinigen sich in heifser, wässeriger Lösung unter Austritt eines Moleküls Wasser zu *Opianharnstoff*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$; die sich nach einiger Zeit abscheidenden weifsen, zu dicken Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen, aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt, bei 259° unter Zersetzung; sie sind in heifsem Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in den anderen gebräuchlichen Flüssigkeiten, von kalter Kalilauge und warmer Sodalösung werden sie leicht

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1886, 1481 und 1486 citirten Abhandlungen. — [2]) JB. f. 1887, 1176.

aufgenommen, durch Säurezusatz jedoch nicht wieder gefällt. Sowohl dem Opianharnstoff, als auch der Benzidylopiansäure kann man, wie der Anilidoopiansäure [1]), zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen. Die Condensation von gleichen Molekülen *Opiansäure* und *salzsaurem m-p-Toluylendiamin* in Gegenwart von Natriumacetat (2 Mol.) führte zu einem in absolutem Alkohol äufserst schwer löslichen Körper [2]), für welchen sich eine einfache Formel nicht berechnen liefs. Diese Verbindung, das *Toluylenopianin*, krystallisirt in ganz kleinen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 242 bis 243°, ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol; von Säuren und Alkalien wird es leicht, von siedendem Eisessig, Aceton und Chloroform ziemlich leicht aufgenommen.

Nach Beobachtungen von S. Raeine (Racine?) [3]) vereinigen sich *o-Phtalaldehydsäure* [4]) und *Harnstoff*, selbst in sehr verdünnter, wässeriger Lösung, im Sinne der Gleichung $C_6H_4(COOH, CHO) + H_2N-CO-NH_2 = C_6H_4(COOH, CH=N-CO-NH_2) + H_2O$ zu einem *Ureïd* [5]). Dasselbe bildet farblose Nadeln, die bei 240° unter Ammoniakentwickelung schmelzen und in einen noch nicht näher untersuchten gelben Körper übergehen. Die Verbindung löst sich nicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in heifsem Alkohol, leicht in siedendem Wasser, sowie in kaustischen und kohlensauren Alkalien; sie entwickelt beim Erhitzen mit einem Basenüberschufs Ammoniak. Von den durch doppelte Umsetzung darstellbaren Salzen krystallisirt das in heifsem Wasser leicht lösliche *Silbersalz* in feinen Nadeln, das *Calcium*- und *Baryumsalz* sind auch in siedendem Wasser fast unlöslich; das *Natriumsalz* giebt mit *salzsaurem Hydroxylamin* in wässeriger Lösung einen Niederschlag von *Benzaldoxim-o-carbonsäure* [6]): $C_6H_4(COONa, CH=N-CO-NH_2) + NH_2OH.HCl = C_6H_4(COOH, CHNOH) + NH_2-CO-NH_2 + NaCl$. Es gelang nicht, an das

---

[1]) JB. f. 1886, 1485. — [2]) Die Analyse ergab im Mittel: 63,93 Proc. C, 5 Proc. H, 9,6 Proc. N; bezüglich der Reinigung des Rohproductes siehe die Originalabhandlung. — [3]) Compt. rend. 106, 947. — [4]) JB. f. 1887, 2030. — [5]) Dasselbe ist in der Originalabhandlung als o-Carbonsäure des Benzoylureïds bezeichnet. — [6]) JB. f. 1887, 2032.

Ureïd Brom anzulagern. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von *α-Monobromphtalid* [1]) und wasserfreiem Natriumacetat entsteht eine neutrale Verbindung, die ihren Eigenschaften nach identisch ist mit dem früher durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Phtalaldehydsäure gewonnenen Product [2]), welches auf Grund ersterer Bildungsweise als *Acetyloxyphtalid*, $C_6H_4=[-CH(OCOCH_3)-, -CO-]=O$, anzusprechen sein dürfte.

R. Kothe [3]) sah sich durch die von J. Wislicenus gemachte Beobachtung, dafs *Phtalsäureanhydrid* bei der Einwirkung von *Alkyljodüren* und Zinkstaub in theilweise flüchtige *Dialkylphtalide* übergeführt wird, veranlafst, diese Körper und die Bedingungen ihrer Entstehung näher zu untersuchen. Er erhitzte je 100 g sehr fein gepulvertes *Phtalsäureanhydrid* mit 200 g *Methyljodid* und überschüssigem, ganz trockenem, oxydfreiem Zinkstaub unter einem Quecksilberverschlufs am Rückflufskühler auf dem Dampfbade, bis alles Methyljodür in Reaction getreten war (sieben bis acht Tage) [4]), übergofs das pulverisirte Product mit Wasser, leitete Dampf ein [5]), schüttelte das Destillat mit Aether aus und krystallisirte das daraus hinterbleibende, im Sinne der Gleichung $2C_6H_4=[-CO-, -CO-]=O + 2CH_3J + 2Zn = C_6H_4=[-C(CH_3)_2-, -CO-]=O + C_6H_4(COO)_2Zn + ZnJ_2$ entstandene *Dimethylphtalid* aus Aether um. Die neue Verbindung krystallisirt in grofsen, doppelbrechenden, zwischen 67 und 68° schmelzenden Krystallen, siedet bei gewöhnlichem Druck zwischen 270 bis 271° und unter einem solchen von 25 mm bei 159 bis 160°. Die Ausbeute betrug aus 200 g Phtalsäureanhydrid nur etwa 12 g reinen Dimethylphtalids. Die Lactonnatur und asymmetrische Constitution des letzteren ergiebt sich aus der Thatsache, dafs die Verbindung, im fein gepulverten Zustande mit concentrirter Kalilauge erwärmt, in das in absolutem Alkohol lösliche, durch wasserfreien Aether in Gestalt weifser Nädelchen fällbare, bei 197° schmelzende *Kaliumsalz* der *o-Oxyisopropylbenzoësäure*, $C_6H_4(COOK)[C(OH,$

[1]) JB. f. 1887, 2030. — [2]) Daselbst, S. 2031. — [3]) Ann. Chem. 248, 56. — [4]) Während der ganzen Zeit entwich ein gasförmiger, mit mattleuchtender Flamme brennender Kohlenwasserstoff. — [5]) So lange ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel überging.

$CH_3)_2]$, übergeht, welche aus dem Salze nicht abgeschieden werden kann, da sie dabei sofort wieder in *Dimethylphtalid* übergeht. Dieses wird durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholisch-wässeriger, stets sauer gehaltener Lösung in *Dimethylhydrophtalid*, $C_6H_4=[-C(CH_3)_2-, -CH(OH)-]=O$, verwandelt, welches sich aus einer heifs gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol [1]) als hellgelbes, amorphes, zwischen 89 bis 90° schmelzendes Pulver abscheidet. Dimethylphtalid bleibt beim Kochen mit destillirter Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor fast unverändert; bei eintägigem Erhitzen mit genannten Reagentien auf 180 bis 200° geht es in geringer Menge in eine Säure über, welche Kothe als *o-Isopropylbenzoësäure*, $C_6H_4[CH(CH_3)_2](COOH)$, anspricht [2]). Um dieselbe zu isoliren, gofs Er das Reactionsproduct in Wasser, schüttelte die Flüssigkeit mit Aether aus, entzog der ätherischen Lösung die Säure mit Kalilauge, fällte sie mit Salzsäure, nahm von Neuem mit Aether auf, wiederholte das beschriebene Reinigungsverfahren und destillirte schliefslich mit Wasserdampf. Die so gewonnenen, farblosen Prismen schmolzen bei 51°. Das *Baryumsalz* der Säure, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber sehr schwer löslich; das *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in hellgrauen Nädelchen. Während Dimethylphtalid durch Jodwasserstoffsäure demnach wie das Phtalid selbst, nur ungleich schwerer reducirt wird, verhält es sich gegen Cyankalium ganz anders wie dieses. Als Kothe gleiche Theile *Dimethylphtalid* und Cyankalium im Paraffinbade am Steigrohr erwärmte (auf 250 bis 260°?), die dunkle, anscheinend homogene Masse nach zwei Stunden in Wasser löste, das Filtrat stark ansäuerte, darauf einige Stunden auf dem Dampfbade erhitzte, mit Aether ausschüttelte, die in denselben übergegangene organische Säure in derselben Weise reinigte wie die o-Isopropylbenzoësäure (s. o.) und schliefslich aus warmem Wasser

---

[1]) Dieselbe reducirt Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung. — [2]) Die Säure, von welcher aus 48 g Dimethylphtalid nach 24 stündigem Erhitzen nur 2 g gewonnen wurden, sollte ihrer Constitution nach identisch sein mit der o-Cuminsäure von Claus und Schulte, JB. f. 1886, 1567, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser (*K.*).

umkrystallisirte, erhielt Er farblose, zwischen 60 bis 61° schmelzende Nädelchen einer dem Dimethylphtalid *isomeren Säure*, der *o-Propenylbenzoësäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, entstanden im Sinne der Gleichung $C_6H_4=[-C(CH_3)_2-, -CO-]=O + KCN = C_6H_4[C(CH_3)=CH_2]COOK + HCN$ [1]). Die Säure zersetzt die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden unter Bildung leicht löslicher Salze. Das *Baryumsalz* fällt auf Zusatz von Alkohol in feinen Nädelchen; mikroskopische Nadeln bildet das in heifsem Wasser lösliche *Silbersalz*. — *Diäthylphtalid*, $C_6H_4=[-C(C_2H_5)_2-, -CO-]=O$, in derselben Weise wie die Methylverbindung bereitet [2]), siedet, entwässert, unter 210 mm Quecksilberdruck zwischen 210 bis 214°; die farblose Flüssigkeit besitzt die Eigenschaften der von Wischin [3]) dargestellten Verbindung, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. — *Benzylchlorid* wirkt auf ein Gemenge von *Phtalsäureanhydrid* und Zinkstaub schon bei 75° so heftig ein [4]), dafs zur Vermeidung von Verkohlung gekühlt werden mufs. Aus dem Reactionsproduct schied Kothe einen nicht flüchtigen, anfangs harzartigen, unter Alkohol erhärtenden, in Aether und Benzol löslichen Körper vom Schmelzpunkt 72 bis 73° und der Zusammensetzung eines *Kohlenwasserstoffes*, $C_{50}H_{46}$, ab.

F. Anderlini [5]) beschrieb zwei neue Derivate des Pyrrolenphtalids [6]). *Dibrompyrrolenphtalid*, $C_{12}H_5Br_2NO_2$, wird erhalten, wenn man zu einer warmen Lösung von 2 g *Pyrrolenphtalid* in 15 g Eisessig nach und nach 8 g Brom fügt und die aus der erkalteten Lösung abgeschiedenen Krystalle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet kleine, gelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 199°, ist unlöslich in Wasser, wird auch von siedendem Alkohol und von Aether nur sehr schwer aufgenommen und von concentrirter Schwefelsäure mit

---

[1]) Die sich während der Reaction entwickelnde Blausäure macht sich schon durch den Geruch bemerkbar. — [2]) Die Reaction ist schon nach vier Tagen beendigt; Ausbeute aus 500 g Phtalsäureanhydrid 50 g Diäthylphtalid. — [3]) JB. f. 1867, 643 (Phenylendiäthylaceton); f. 1884, 1226 (Phtalyläthyl). — [4]) Wahrscheinlich nach $4\,C_6H_4=[-CO-, -CO-]=O + 6\,C_6H_5CH_2Cl + 6\,Zn = C_6H_4=[-C(CH_2-C_6H_5)_2]_2 + 3\,C_6H_4(COO)_2Zn + 3\,ZnCl_2$. — [5]) Ber. 1888, 2869; Gazz. chim. ital. 18, 149. — [6]) JB. f. 1884, 618, 624.

lebhaft rother Färbung gelöst. *Mononitropyrrolenphtalid*, $C_{12}H_6(NO_2)NO_2$, durch Auflösen von Pyrrolenphtalid in concentrirter Salpetersäure dargestellt, bildet, durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt, kleine, fächerförmig gruppirte Nädelchen, die in kaltem Alkohol und warmem Aether kaum löslich sind. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehen *amorphe Producte*. Anderlini behandelte eine warme Lösung von *Pyrrolenphtalid* in Kalilauge (welche somit das Kalisalz der Pyrrolenphenylcarbinol-o-carbonsäure [1]) enthielt) mit überschüssigem Brom und gewann hierdurch *Tetrabrompyrrol* neben *Phtalsäure*; aus dem Umstande, dafs *Dibrom-* und *Mononitropyrrolenphtalid* bei gleicher Behandlung ebenfalls *Phtalsäure* liefern, geht hervor, dafs diesen beiden Verbindungen die Formeln $C_6H_4{=}[-C({=}C_4HBr_2N)-O-CO-]$ resp. $C_6H_4{=}[-C({=}C_4H_2(NO_2)N)-O-CO-]$ zukommen. Derselbe hat ferner beobachtet, dafs das *Pyrrolenphtalid* nicht mit *Phenylhydrazin* reagirt und dafs das oben erwähnte *Kalisalz* der *Pyrrolenphenylcarbinol-o-carbonsäure*, $C_6H_4{=}[-C({=}C_4H_3N)OH, -COOH]$, bei der trockenen Destillation mit kohlensaurem Kali in *Pyrrol* und Benzol zerfällt.

Ph. Barbier [2]) verfährt zur Darstellung des *Phtalimidins* [3]) folgendermafsen: Er fügt zu einer mit der berechneten Menge granulirten Zinns versetzten Lösung von *Phtalimid* in Eisessig allmählich bei 0° gesättigte Salzsäure, verdünnt, nachdem sich Alles gelöst hat, mit dem doppelten Volumen Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat auf $^2/_3$ ein, neutralisirt mit Natriumcarbonat und krystallisirt das abgeschiedene Phtalimidin aus siedendem Wasser um. Das *Platin-* und *Goldchloriddoppelsalz*, $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$ resp. $(C_8H_7NO.HCl)_2.2AuCl_3$ [4]), sind sehr unbeständig. Bei sechsstündigem Erwärmen von Phtalimidin mit Alkali und überschüssigem Jodmethyl auf 100°, oder bei zwölfstündigem Erhitzen von *Phtalid* mit einer

---

[1]) l. c. — [2]) Compt. rend. 107, 918. — [3]) JB. f. 1884, 1228 (Phtalidin); vgl. auch das folgende Referat. — [4]) Nach Graebe hat das Goldsalz eine andere Zusammensetzung, vgl. S. 1975.

concentrirten, alkoholischen *Methylaminlösung* auf 220° unter Druck, erhielt Derselbe feine, weiße, bei 120° schmelzende Nadeln von *Methylphtalimidin*, $C_6H_4=[-CH_2-, -CO-]=N(CH_3)$ [1]).

Auch C. Graebe [2]) hat das *Phtalimidin* (Phtalidin) [3]) eingehender untersucht und giebt zur Darstellung dieser Base und des *Phtalids* folgende genauere Vorschrift: Man erwärmt in einem Literkolben auf dem Wasserbade 100 g fein gepulvertes *Phtalimid*, 170 g granulirtes oder gefälltes Zinn und 150 ccm Wasser, läßt innerhalb ein bis zwei Stunden aus einem Tropftrichter 500 ccm roher Salzsäure vom spec. Gewicht 1,175 zufließen, erhitzt dann noch so lange, bis alles Zinn und Phtalimid gelöst ist, bringt die etwas erkaltete Flüssigkeit in eine Schale, fällt das Zinn durch Eintauchen von Zinkblechstreifen (etwa 100 g), filtrirt, kocht das Zinn mit heißem Wasser aus, versetzt die Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von 70 g Natriumnitrit (90 bis 95 Proc. Gehalt) und wäscht nach mindestens einstündigem Stehen das abgeschiedene *Nitrosophtalimidin* [4]) mit kaltem Wasser aus. Dasselbe wird, je nachdem es zur Gewinnung von Phtalid oder von Phtalimidin dienen soll, in verschiedener Weise weiter verarbeitet. Zur Darstellung des *Phtalids* nach dem früher beschriebenen Verfahren [5]) übergießt man das noch feuchte Nitrosoderivat sammt Filter vorsichtig [6]) mit 500 ccm 10 procentiger Natronlauge und erwärmt schließlich, wodurch es als *oxymethylbenzoësaures Natrium* in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird das Phtalid mittelst einer Mineralsäure gefällt und durch Destillation gereinigt. Behufs Ueberführung der Nitrosoverbindung in *Phtalimidin* erwärmt man dieselbe, ebenfalls noch feucht, mit 60 bis 75 g starker Salzsäure, dampft die unter Entwickelung rother Dämpfe entstehende Lösung etwas ein, übersättigt mit Natronlauge, schüttelt mit Chloroform aus und krystallisirt die

---

[1]) Dieser JB., S. 1977. — [2]) Ann. Chem. 247, 288. — [3]) JB. f. 1884, 1228; vgl. auch vorstehendes Referat. — [4]) JB. f. 1884, 1229 (Nitrosophtalidin); dieser JB., S. 1975; um sicher zu sein, daß die Fällung eine vollständige ist, prüft man zweckmäßig einen Theil des Filtrates mit noch etwas Natriumnitrit. — [5]) l. c. — [6]) Wegen der eintretenden heftigen Stickstoffentwickelung.

Base aus Wasser um [1]). Als Nebenproduct entsteht bei der Gewinnung des Phtalimidins zuweilen, meist in geringer Menge, eine nur schwer erstarrende Substanz, welche sich nach und nach, sowie bei dem Versuch sie umzukrystallisiren, in festes *Phtalimidin* verwandelt und vielleicht identisch ist mit dem *Pseudophtalimidin* von Gabriel [2]). Die *Dampfdichte* des Phtalimidins wurde nach der V. Meyer'schen Methode im Schwefeldampf und in einem mit Stickstoff gefüllten Apparate zu 4,52 bestimmt. Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, besitzt schwach basische Eigenschaften, liefert wie das ihr isomere Oxindol ein *Silbersalz* (s. u.) und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung wieder *Phtalimid*. — Bei der Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes *Phtalimidin* erhielt Graebe eine in diesem Lösungsmittel schwer lösliche, gegen Alkohol beständige, bei ca. 150° unter Zersetzung schmelzende *Bromverbindung*, deren Bromgehalt annähernd der Formel $(C_8H_7NO)_2Br_3$ entsprach und die beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ein Gemenge von *Phtalid* und *Phtalsäure* lieferte. Beim Glühen des *Phtalimidins* mit *Zinkstaub* entstehen *flüchtige Basen*, worunter als Hauptproduct das *Phenylisochinolin* Gabriel's [3]). Die Ausbeute an letzterem ist etwas gröfser als beim Erhitzen von Phtalimid mit Zinkstaub. Das *Chlorhydrat* des *Phtalimidins*, $C_8H_7NO.HCl$ [4]), bildet feine, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei derselben Temperatur schmelzen, wie die Base selbst; beim Eindampfen der wässerigen Lösung,

---

[1]) Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 100 g Phtalimid ca. 60 g Phtalimidin resp. Phtalid; bei der weniger zu empfehlenden Darstellung der ersteren Verbindung mit Umgehung der Nitrosoverbindung (nach dem früheren Verfahren) ist das der alkalischen Lösung mit Chloroform entzogene Phtalimidin noch durch Phtalimid verunreinigt, von dem es durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die Chloroformlösung als *Chlorhydrat* getrennt werden kann. Den Schmelzpunkt des Phtalimids fand Graebe immer zu 228 bis 229° (uncorr.), bei einem Thermometer, dessen Faden ganz ins Bad tauchte, zu 233,5°. — [2]) JB. f. 1887, 848. — [3]) JB. f. 1885, 974. — [4]) Vgl. die Anmerkung [1]) auf dieser Seite, sowie die vorstehend citirte Abhandlung von Barbier; Phtalimid liefert unter gleichen Bedingungen kein salzsaures Salz.

sowie im Vacuum, entweicht Salzsäure. Das *Pikrat*, $C_8H_7NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus alkoholischer oder wässeriger Lösung in hellgelben Blättchen aus; in Wasser, Alkohol und Benzol ist es, reichlicher in der Wärme, löslich und krystallisirt daraus in bei 140° schmelzenden, hellgelben Tafeln oder Säulen. Die dunkelgelben Nadeln des *Goldsalzes*, $(C_8H_7NO)_2HCl . AuCl_3$ [1]), Schmelzpunkt 175 bis 176°, lösen sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser. *Phtalimidin-Silber*, C_8H_6NOAg [2]), ist in kochendem Wasser kaum, in Ammoniak dagegen leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure; mit *Jodmethyl* erhitzt, liefert es nur *Phtalimidin*. *Acetylphtalimidin*, $C_8H_6N(CH_3CO)O$, bildet farblose, bei 151° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Wasser viel schwerer löslich sind als das Phtalimidin; am besten krystallisirt die Verbindung aus verdünnter Essigsäure. Das schon erwähnte charakteristische *Nitrosophtalimidin*, $C_8H_6NO(NO)$ [3]), erscheint aus heifsem Wasser oder Alkohol in Form intensiv gelb gefärbter Säulen oder Nadeln; die durch Fällung erhaltenen feinen Nadeln besitzen dagegen eine hellgelbe Farbe. Die Verbindung wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nicht verändert, bei mehrstündigem Erwärmen mit Alkohol auf 200°, leichter durch Säuren [4]), sowie auch durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig in *Phtalimidin* verwandelt. Die Ueberführung in ein Hydrazin ist Graebe nicht gelungen. Beim Uebergiefsen mit verdünnten Lösungen von Natron oder Kali zersetzt sich das Nitrosophtalimidin schon in der Kälte, stürmisch in der Wärme im Sinne der Gleichung $C_6H_4{=}(C_2H_2ON)NO$ [5]) $+ NaOH = C_6H_4(CH_2OH, COONa) + N_2$; auch Natrium- oder Kaliumsulfhydratlösungen bewirken schon in der Kälte Entwickelung von Stickstoff und es erfolgt die Abscheidung eines öligen, allmählich

---

[1]) Vgl. auch diesen JB., S. 1972. — [2]) Dargestellt durch vorsichtiges Neutralisiren wässeriger Lösungen von Phtalimidin und Silbernitrat mit sehr verdünntem Ammoniak. — [3]) Vgl. auch JB. f. 1884, 1229. — [4]) Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entsteht *salzsaures Phtalimidin*, bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure scheidet sich Jod ab. — [5]) In der Originalabhandlung steht irrthümlich $C_6H_4 . C_2O_2N . NO$.

erstarrenden Körpers[1]), der, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasserdampf[2]) gereinigt, lange, farblose Nadeln bildet, im geschmolzenen Zustande aber, wie seine Lösungen, gelblich gefärbt ist. Die neue Verbindung, ein *Thiophtalid* der Formel C_6H_4=[–CO–, –CH_2–]=S oder C_6H_4=[–CS–, –CH_2–]=O, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem, sehr leicht in Aether und Alkohol löslich, schmilzt bei 60°, riecht dem Phtalid sehr ähnlich, wird von Alkalien aber schwieriger aufgenommen als dieses, von verdünnter Natronlauge erst bei längerem Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende, bei 127° (corr.) unter Zersetzung schmelzende, *geschwefelte Oxymethylbenzoësäure*; zwischen 140 bis 150° wird unter Abspaltung von Wasser *Thiophtalid* zurückgebildet. *Mononitrophtalimidin*, dem unter der Voraussetzung, dafs das Phtalimidin die Constitution C_6H_4=[–CO–, –CH_2–]=NH besitzt[3]), die Formel C_6H_4=[–CO–, CH(NO_2)–]=NH zukommt, entsteht, wenn 1 Thl. *Phtalimidin* ein bis zwei Stunden lang mit einem Gemenge von 5 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. concentriter Salpetersäure auf 30 bis 40° erwärmt wird. Die Nitroverbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, krystallisirt in hellgelben, bei 210° schmelzenden Blättchen und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung *Phtalsäure*. Aus ihrer nicht zu verdünnten Lösung in Natronlauge fällen Mineralsäuren eine in heifsem Wasser sehr leicht, schwerer in kaltem und leicht in Aether und Alkohol lösliche, in Nadeln krystallisirende *Säure* C_6H_4[COOH, CH(NO_2, NH_2)].

Derselbe[4]) veröffentlichte in Gemeinschaft mit Amé Pictet weitere Mittheilungen über *substituirte Phtalimidine*. Zur Darstellung des *Methylphtalimids*[5]) genügt es, *Phtalimidkalium* mit Jodmethyl zwei Stunden lang auf 150° zu erhitzen; bequemer erhält man die Verbindung durch Auflösen von *Phtalsäure-*

---

[1]) Neben Phtalimidin und ziemlich viel Phtalid. — [2]) Im Gegensatz zum Thiophtalid ist das Phtalid mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. — [3]) Gegenüber der zweiten möglichen Formel C_6H_4=[–CH_2, –C(NH)–]=O. — [4]) Ann. Chem. 247, 302. — [5]) JB. f. 1884, 1229.

anhydrid in einer Lösung von Methylamin [1]), Eindampfen der Lösung zur Trockne und Destilliren des *sauren Salzes.* Den Siedepunkt der Verbindung geben Sie, bezogen auf das Wasserstoffthermometer (nach der Tabelle von Crafts), jetzt zu 286° an [2]). Behufs Gewinnung des *Aethylphtalimids*, $C_8H_4O_2N(C_2H_5)$ [3]), bedient man sich am besten ebenfalls des *sauren phtalsauren (Aethylamin-)* Salzes. Sein Siedepunkt entspricht bei 726 mm Druck fast genau dem des Phtalsäureanhydrids [4]); mit dem Quecksilberthermometer wurde er zu 282,5° gefunden. Durch Reduction des Methylphtalimids mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielten Sie nur *Phtalsäure*; bei Anwendung von Zinn und Salzsäure filtrirt man das Zinndoppelsalz [5]) ab, trägt es in verdünnte, auf dem Wasserbade erwärmte Kalilauge ein und schüttelt die Base mit Aether aus; oder man extrahirt dieselbe, nachdem das Zinn durch Zink gefällt worden ist, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit dem genannten Lösungsmittel oder mittelst Chloroform. Neben *Methylphtalimidin* [5]) entsteht derart, wie beim Phtalimidin, eine *ölige*, erst nach und nach in erstere Verbindung übergehende *Base.* Die *Dampfdichte* des *Methylphtalimidins* fanden Sie = 5,24. Das *Chlorhydrat* kann auf die früher angegebene Weise [6]) auch aus einer Lösung der Base in Chloroform gefällt werden; es schmilzt unter Abgabe von Salzsäure bei 120°; das ebenfalls schon früher erwähnte *Golddoppelsalz* bildet gelbe Nadeln. Bei der Destillation von *Methylphtalimidin*, sowie von Methylphtalimid mit Zinkstaub entsteht eine ölige Base (*Methylisochinolin*?). Brom fällt aus einer Lösung von Methylphtalimidin in Chloroform orangefarbene Nadeln einer *Bromverbindung*, $(C_9H_9NO)_2 . 3\,Br$, die bei 150° unter Zersetzung schmilzt und an der Luft, sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol Brom verliert. *Aethylphtalimidin*, $C_8H_6ONC_2H_5$, darstellbar durch Reduction des Aethylphtalimids (s. o.) mit Zinn und Salzsäure, schmilzt, aus

---

[1]) Dieselbe soll soviel Methylamin enthalten, daſs von letzterem auf 1 Mol. Anhydrid etwas mehr als 1 Mol. vorhanden ist. — [2]) Mit dem Quecksilberthermometer hatten Sie denselben zu 285° gefunden. — [3]) JB. f. 1877, 765; f. 1881, 407; siehe auch die JB. f. 1884, 1229 citirte Abhandlung. — [4]) JB. f. 1884, 1229, Anm. [2]). — [5]) JB. f. 1884, 1230. — [6]) Daselbst.

dem Goldsalz abgeschieden, bei 45° und stimmt in seinen übrigen Eigenschaften mit dem Methylphtalimidin überein. Die grofsen, goldgelben Säulen seines *Goldsalzes*, $(C_{10}H_{11}NO)_2 . HCl . AuCl_3$, schmelzen bei 145°, aber auch schon unter siedendem Wasser. *Phenylphtalimidin*, $C_8H_6ONC_6H_5$, Hessert's *Phtalidanil*[1]), wird nach Graebe und Pictet vortheilhaft in der Weise dargestellt, dafs man 10 Thle. *Phtalanil* und 11 Thle. granulirtes Zinn mit soviel Alkohol erwärmt, dafs ersteres sich löst, dann unter beständigem Erhitzen eine genügende Menge concentrirter Salzsäure zutropfen läfst, um alles Zinn in Reaction zu bringen, filtrirt und nach dem Verjagen des Alkohols das Phenylphtalimidin mit Wasser fällt. Dasselbe Phenylphtalimidin hat Racine[2]) durch Reduction des aus Phtalaldehydsäure und Phenylhydrazin entstehenden Condensationsproductes und jetzt C. Oswald[3]) auf gleiche Weise aus *Phenylamidophtalid* (Anilidophtalid) erhalten, welches Er durch Erwärmen von *α-Monobromphtalid*[4]) mit *Anilin* darstellte. Letzterer Forscher gewann, ebenfalls im Wege der Reduction, aus Amidophtalid[5]) *Phtalimidin*, dem Er die Formel C_6H_4=[–CH_2–, –CO–,]=NH beilegt[6]) und aus *Phtalaldehydsäure*[7]) durch Nitriren ein in gelben, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisirendes *Mono-*, sowie ein *Dinitroderivat.*

E. Bamberger und R. Müller[8]) erhielten, als Sie eine Lösung von *Phtalimid* (6 g) in Amylalkohol (150 g) mit Natrium (12 g) in der a. a. O.[9]) beschriebenen Weise behandelten und die entstandenen Basen nach dem dort angegebenen Verfahren abschieden, ein dunkelbraunes, sehr unangenehm riechendes Oel, aus dessen ätherischer Lösung durch Kohlensäure ein zäher, nach einiger Zeit breiartig erstarrender Syrup gefällt wurde. Derselbe

---

[1]) JB. f. 1878, 624. — [2]) JB. f. 1887, 2032. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 20, 197 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1887, 2030; in Beilstein's Handb. d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. 2, S. 993 ist die Verbindung als ω-Bromphtalid aufgeführt. — [5]) JB. f. 1887, 2031, 2033. — [6]) Vgl. diesen JB., S. 1976, Anm. [3]). — [7]) JB. f. 1887, 2030. — [8]) Ber. 1888, 1888. — [9]) Dieser JB., S. 1144 (Tetrahydro-β-naphtylamin). Die Flüssigkeit zeigt eine eigenthümliche Farbenwandlung: von Gelb durch Purpurroth zum Fleischroth, zuletzt wieder ins Gelbe; auch entwickelt sich Ammoniak in Strömen.

bestand aus dem *Carbonat* einer schon von Strafsmann[1]) dargestellten, *o-Xylylamin* genannten Verbindung, welche Sie nach den Vorschlägen des Einen von Ihnen[2]) als *o-Tolubenzylamin*, $C_6H_4(CH_3, CH_2NH_2)$, bezeichnen. Der erwähnte Syrup wurde mit Aether gewaschen, in sehr verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung mit letzterem ausgeschüttelt und das mit Natronlauge gefällte Amin destillirt. Es siedet unter 718 mm Druck bei 201° (125° bei 105 mm). Das übergegangene, wasserhelle, benzylaminartig riechende Oel erstarrte an der Luft bald zu schönen, glasglänzenden Nadeln des *kohlensauren Salzes* und gab die Carbylaminreaction. Das in Wasser sehr leicht lösliche *salzsaure Salz* krystallisirt in glasglänzenden, langen Nadeln, das *Pikrat* in eben solchen, netzartig verzweigten Formen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 205 bis 220°. Das *sulfocarbaminsaure Salz* fällt auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur ätherischen Lösung der Base in kleinen, weifsen, zwischen 114 bis 115° schmelzenden Nädelchen; beim Kochen der alkoholischen Lösung dieses Sulfocarbaminats entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff der entsprechende *Thioharnstoff*, weifse, bei 148° schmelzende Nadeln. Die im ätherischen Filtrat des kohlensauren o-Tolubenzylamins enthaltene zweite schwächere *Base* hinterbleibt daraus als braunes, widerlich riechendes Oel, welches mit stark verdünnter Essigsäure von Tolubenzylamin befreit, nach der Destillation im Vacuum eine wasserhelle, nach Chinolin und gleichzeitig coniinartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit vorstellt, welche die Fichtenspanreaction nicht zeigt. Das *salzsaure Salz* krystallisirt in silberweifsen Blättchen und wird aus der wässerigen Lösung durch starke Salzsäure wieder abgeschieden. Das anfangs ölige *Chloroplatinat* erstarrt zu orangegelben, glänzenden Nadeln, die, wie das Chlorhydrat, in heifsem Wasser sehr viel leichter löslich sind als in kaltem; bei langsamer Verdunstung erhält man es in dicken, glasglänzenden Prismen. Das ölige *Nitrosoderivat* der Base giebt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise; ihr selbst kommt

---

1) Dieser JB., S. 840. — 2) Vgl. die JB. f. 1887, 655 citirte Abhandlung.

wahrscheinlich die Formel $C_6H_4=[-CH_2-, -CH_2-]=NH$ zu, wonach die Sprengung des Phtalimidringes durch Natrium im Sinne des Schemas $C_6H_4=[-CO-, -CO-]=NH \longrightarrow C_6H_4=[-CH_2-, -CH_2-]=NH \longrightarrow C_6H_4(CH_3, CN_2NH_2)$ verlaufen dürfte. Die Ausbeute an beiden Basen beträgt wenig mehr als $^1/_2$ Proc.

C. Goedeckemeyer[1]) hat die nach einer vorläufigen Mittheilung[2]) durch Einwirkung von *Phtalimidkalium* auf *sauerstoffhaltige Halogenverbindungen* erhaltenen *Aminabkömmlinge* und deren Ueberführung in *Amine* später eingehend beschrieben. Seine Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs Er ein möglichst inniges Gemenge beider Körper (1 Mol. des Kaliumderivates auf 1 Atom Halogen) am Rückflufskühler im Paraffinbade erhitzte und das nach dem Erkalten meistens zu einem festen Kuchen erstarrende Reactionsproduct entweder direct aus siedendem Wasser oder nach dem Auskochen mit solchem aus einem anderen geeigneten Lösungsmittel umkrystallisirte. Das aus *Phtalimidkalium* und *Monochloraceton* (Dauer des Erhitzens 20 Minuten, Temperatur etwa 120°) entstehende *Acetonylphtalimid*, $[C_8H_4O_2]=NCH_2-CO-CH_3$, bildet aus kochendem Wasser weifse Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 117° (uncorr.), ist darin wie in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in Ligroïn dagegen fast gar nicht löslich. Das *Oxim*, $[C_8H_4O_2]=NCH_2-C(NOH)-CH_3$, krystallisirt in kleinen, das *Phenylhydrazon*, $[C_8H_4O_2]=NCH_2-C[N_2HC_6H_5]-CH_3$, in gelben, ebenfalls prismatischen, in kochendem Wasser fast ganz unlöslichen Formen; erstere Verbindung, vom Schmelzpunkt 172° (uncorr.), löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Natronlauge und Eisessig, schwer in Ligroïn; letztere wird auch von diesem Lösungsmittel, sowie von Aether und Benzol leicht aufgenommen und schmilzt bei 150 bis 152° unter Zersetzung, die auch schon bei längerem Erhitzen auf 100° eintritt. Es gelang nicht, das Acetonylphtalimid durch Kochen mit Kalilauge oder durch Digeriren mit Salzsäure glatt in Amidoaceton und Phtalsäure zu spalten, bei Einwirkung von

---

[1]) Ber. 1888, 2684; Chem. Centr. 1888, 1611 (Ausz.). — [2]) Vgl. die in diesem JB., S. 979 citirte Abhandlung von S. Gabriel.

Kalihydrat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung entstand Phtalimidkalium. — *Phenacylphtalimid*, $[C_8H_4O_2]=NCH_2COC_6H_5$, dargestellt aus *Monobromacetophenon* [1]) (*Phenacylbromid*) und Phtalimidkalium durch etwa einstündiges Erhitzen auf 150°, krystallisirt aus Eisessig in kleinen quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 167° (uncorr.), ist fast unlöslich in Wasser oder Ligroïn, löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; das sich in Bezug auf letztere ähnlich verhaltende *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{17}N_3O_2$, orangegelbe Nadeln, schmilzt, mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, unter Zersetzung bei 155°. *Phenacylphtalaminsäure*, $[C_6H_5COCH_2]NH-CO-C_6H_4(COOH)$, wird erhalten, wenn man *Phenacylphtalimid* in (etwas überschüssiger) warmer, alkoholischer Kalilauge löst, die Lösung nach dem Verdünnen mit Salzsäure fällt und den aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die in fast allen gebräuchlichen Mitteln, wie auch in Ammoniak, nicht aber in Wasser lösliche Säure schmilzt bei 160° (uncorr.) und giebt ein schön krystallisirendes *Kupfer-* und *Silbersalz*, $C_{16}H_{12}NO_4Ag$. Die Phenacylphtalaminsäure wird durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler vollständig in *Phtalsäure* und *salzsaures α-(Eso-)Monoamidoacetophenon*, $C_6H_5COCH_2NH_2.HCl$, gespalten; letzteres krystallisirt, in geeigneter Weise von den letzten Spuren Phtalsäure befreit, aus 98procentigem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln oder Blättchen, die bei 188,5° (corr.) zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und die Haut intensiv roth färben [2]). Das *Platindoppelsalz* der *Base* [3]) schmilzt bei 210° (nach Braun und Meyer bei 200°), das *Pikrat*, $C_6H_5COCH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, lange, flache, gelbe Nadeln, bei 175° (uncorr.). Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von *salzsaurem Amidoacetophenon* mit Ammoniak entsteht, wie die beiden oben genannten Forscher schon früher mitgetheilt haben, *Isoïndol* [Victor Meyer's *Diphenylaldin* [4]), L. Wolf's *Diphenylpyrazin* [5])]. Goedeckemeyer hat die von

[1]) JB. f. 1882, 763. — [2]) Braun und Meyer gaben den Schmelzpunkt zu 183 bis 184° an. — [3]) Dieser JB., S. 1225. — [4]) Dieser JB., S. 1226. — [5]) JB. f. 1887, 1753.

Genannten für diese Verbindung aufgestellte neuere Formel $C_{16}H_{12}N_2$ durch eine Elementaranalyse bestätigt. Beim Umkrystallisiren des Isoïndols aus Alkohol erhält man dasselbe in goldgelben, glänzenden, aus Eisessig dagegen in röthlichgrauen, matten, rhombischen Tafeln. — Den Schmelzpunkt des aus *Phtalimidkalium* und *Monochloressigsäure-Aethyläther* (Dauer des Erhitzens ca. zwei Stunden, Temperatur etwa 150°) entstehenden *Phtalylamidoëssigsäure-Aethyläthers* [1], $[C_8H_4O_2]{=}NCH_2{-}COOC_2H_5$, fand Er nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder sehr viel siedendem Wasser zu 112 bis 113° (uncorr.), somit um etwa 8° höher als Reese [2]; im Widerspruch zu den Angaben dieses Forschers wird der Ester durch sechsstündiges Kochen mit viel Wasser nicht verseift, durch etwa anderthalbstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (circa $4^1/_2$ Thle.) auf 200° dagegen leicht in *salzsaures Glycocoll*, *Phtalsäure* und *Aethylchlorid* gespalten. Der Schmelzpunkt des *Glycocolls* selbst liegt in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Curtius [3]) bei 236° (corr.). — Aus äquivalenten Mengen *Phtalimidkalium* und *Epichlorhydrin* erhielt Derselbe die gleiche Verbindung wie aus 2 Mol. des Kaliumderivates und *1 Mol. α-Dichlorhydrin*; letztere Körper setzen sich, auf 145 bis 150° erhitzt, unter plötzlichem Aufschäumen um; nach etwa 20 Minuten ist die Reaction beendigt. Durch Umkrystallisiren des mit Wasser ausgekochten festen Reactionsproductes [4]) aus Eisessig gewann man kleine, bei 205° (uncorr.) schmelzende Nadeln von *β-Oxytrimethylendiphtalimid*, $[C_8H_4O_2N]CH_2{-}CH(OH){-}CH_2[NC_8H_4O_2]$. Wird die Diphtalverbindung mit (2 Mol.) wässeriger Kalilauge bis zur vollständigen Lösung gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert und rasch filtrirt, so scheiden sich daraus alsbald feine, weifse Nadeln von *Oxytrimethylendiphtalaminsäure*, $CH{\equiv}[OH, (CH_2{-}NH{-}CO{-}C_6H_4{-}COOH)_2]$, ab. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure, ein äufserst hygroskopisches

---

[1]) JB. f. 1887, 1972. — [2]) Daselbst. — [3]) A. a. O. — [4]) Die Ausbeute aus Epichlorhydrin ist weit geringer, die Reinigung des nicht ganz erstarrenden Productes aufserdem schwieriger.

Pulver, läfst sich wegen eintretender Verharzung nicht umkrystallisiren, schmilzt bei etwa 120°, verliert bei weiterem Erhitzen auf 128° das addirte Wasser, wird von Neuem fest und schmilzt zum zweiten Male bei 205°. Analysirt wurde das schön krystallisirende *Silbersalz*, $C_{19}H_{16}N_2O_7Ag_2$. Wird die Säure mit Salzsäure eingedampft oder *β-Oxytrimethylendiphtalimid* (siehe oben) mit solcher zwei Stunden lang auf 165° erhitzt, so spalten sich beide Körper in *Phtalsäure* und *β-Oxytrimethylendiamin-(α-Diamidohydrin) chlorhydrat*, $NH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-NH_2 . 2HCl$, welche Verbindung schon früher von A. Claus[1]) dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden ist. Dieselbe ist hygroskopisch, in absolutem Alkohol oder Aether nicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 184,5° (corr.). Das *Pikrat* der Base, welches schöne, gelbe, bei 230° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, entspricht der Formel $CH\equiv[OH, (CH_2NH_2)_2] . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$; das in kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol oder Aether lösliche *Platindoppelsalz*, $C_3H_{12}N_2OCl_2 . PtCl_4$, zersetzt sich bei etwa 240°. Die kleinen, orangefarbigen, unvollkommen ausgebildeten Krystalle desselben sind nach A. Fock rhombisch; $a : b : c = 0,7878 : 1 : 1,1736$. Beobachtete Formen und Winkel: $\infty P(110)$, $0P(001)$, $\breve{P}\infty(011)$; $(110) : (\bar{1}10) = 76° 30'$; $(011) : (0\bar{1}1) = 99° 6'$; $(011) : (110) = 62° 4'$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem Prisma, deutlich nach der Basis, welche die Ebene der optischen Axen ist. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches *Goldsalz*, mit Ferrocyankalium ein sehr schwer lösliches, grünlichweifses, sich bei etwa 260° schwärzendes, krystallinisches *Ferrocyanat*, $C_3H_{10}N_2O(H_4FeN_6C_6)_2$.

L. Reese[2]) machte weitere[3]) Mittheilungen über die Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid* auf *Amidosäuren*. Trägt man in das geschmolzene Anhydrid (5 Thle.) allmählich *Sarkosin* (6 Thle.) ein, erhitzt auf 140 bis 150°, bis die Masse nicht mehr

---

[1]) JB. f. 1873, 688. — [2]) Ber. 1888, 277. — [3]) JB. f. 1887, 1972.

schäumt und krystallisirt die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze wiederholt aus siedendem Alkohol um, so erhält man schöne, glänzende, bei 168° schmelzende Nadeln von *Phtalyldisarkosin*, $C_6H_4=C_2O_2=[N(CH_3)CH_2COOH]_2$. Die Verbindung löst sich mit saurer Reaction leicht in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, nicht in Chloroform und Ligroïn; durch Alkalien oder concentrirte, warme Salzsäure zerfällt sie in Phtalsäure und Sarkosin. Die schon früher beschriebene *α-Leucinphtaloylsäure* [1]) hat Derselbe jetzt auch auf folgende Weise erhalten: Er suspendirte *Leucin* in siedendem, absolutem Alkohol, fügte alkoholisches Kali bis zur völligen Lösung hinzu, versetzte die kochende Flüssigkeit mit etwas mehr als der berechneten Menge *Phtalylchlorid* [2]), kochte noch etwa eine Minute lang und filtrirte die heifse Lösung vom Chlorkalium ab. Beim Erkalten schieden sich concentrisch gruppirte, feine Nädelchen von *α-leucinphtaloylsaurem Kali*, die nur wenig mit phtalsaurem Salz verunreinigt waren, aus. Reese giebt für den Verlauf der Reaction die Gleichung $C_6H_4(-CCl_2-O-CO-) + NH_2C_6H_{11}O_2 + 4KOH = C_6H_4(CONH-C_6H_{10}O_2K, COOK) + 2KCl + 3H_2O$. Aus dem Kalisalz läfst sich die freie Säure leicht mittelst verdünnter Schwefelsäure und Aether gewinnen.

J. Guareschi [3]) ergänzte Seine früheren Mittheilungen [4]) über die Darstellung und Eigenschaften der *Monobromphtalsäure* aus dem bei 131,5° schmelzenden Dibromnaphtalin [5]). Er erwärmt eine Lösung von 2 g *Dibromnaphtalin* in 30 ccm Eisessig mit einer solchen von 4 g Chromsäureanhydrid in 20 ccm Eisessig so lange im Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine schön grüne Farbe angenommen hat (1/4 Stunde), verdünnt mit 10 Vol. Wasser, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdampft abermals, löst in wenig Wasser, filtrirt, behandelt die

---

1) JB. f. 1887, 1975. — 2) Ist die Reaction nicht mehr alkalisch, so mufs noch etwas alkoholisches Kali zugefügt werden. — 3) Ann. chim. farm. [4] 7, 81; Gazz. chim. ital. 18, 10. — 4) JB. f. 1886, 1453. — 5) JB. f. 1869, 476; f. 1877, 412, 414; f. 1881, 365; f. 1883, 601; in den citirten Abhandlungen ist der Schmelzpunkt etwas zu niedrig angegeben.

Lösung in der Wärme mit Soda und Natronlauge, säuert dieselbe, nachdem sie wieder filtrirt und eingeengt worden ist, mit Schwefelsäure an, schüttelt mehrmals mit Aether aus und krystallisirt das aus letzterem hinterbleibende Product aus Wasser um. Die Säure bildet farblose, spröde, glänzende Prismen, die in Wasser, besonders in der Wärme, löslich sind, bei 178,5° schmelzen und dabei in das *Anhydrid* übergehen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. der berechneten. Das schwer lösliche *Baryumsalz*, $C_6H_3Br(COO)_2Ba$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, rosettenförmig vereinigten Blättchen und fällt erst aus, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum auf 60 bis 70° erwärmt. Das *Blei*- und *Silbersalz* sind weifse, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge. Den Schmelzpunkt des in kleinen, glänzenden Nadeln sublimirenden *Anhydrids*[1]) giebt Guareschi jetzt zu 133 bis 134° an. Die beschriebene Monobromphtalsäure ist, wie schon Meldola[2]) angegeben hat, identisch mit der Säure, welche dieser Forscher aus Dibromnaphtylamin vom Schmelzpunkt 105°, Smith[3]) aus Tetrabrom-β-naphtol und Guareschi selbst früher[4]) aus Monobromnitro- und Monobromamidonaphtalin (Schmelzpunkt 122,5 resp. 63 bis 64°) dargestellt hat; sie ist nach ihrer Entstehung aus γ-(α_1-α_2-) Dibromnaphtalin (s. o.) unzweifelhaft als α- oder *o-Monobromphtalsäure* aufzufassen, während die von Nourrison[5]) beschriebene Verbindung (Schmelzpunkt 168°), deren Anhydrid schon zwischen 106 bis 108° flüssig wird, die *β-Säure* vorstellt. Die von Faust[6]) und v. Pechmann[7]) untersuchte, in der Literatur irrthümlicherweise noch häufig als α-Derivat bezeichnete Säure (Schmelzpunkt 138 bis 140°, des Anhydrids 60 bis 65°) hält Guareschi für keine einheitliche Substanz; Er weist noch besonders darauf hin, dafs alle α-Derivate der Phtalsäure einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die entsprechenden β-Verbindungen.

---

1) JB. f. 1883, 605; f. 1885, 755. — 2) JB. f. 1885, 755. — 3) JB. f. 1879, 543. — 4) JB. f. 1883, 601 f. — 5) JB. f. 1887, 2015. — 6) JB. f. 1869, 575. — 7) JB. f. 1879, 588.

Im Hinblick auf eine Mittheilung von A. Michael[1]), wonach B. H. Morrison die *Dihydrophtalsäure* durch Erhitzen mit Salzsäure, unter geeigneten Bedingungen, ohne Gasentwickelung glatt in einen völlig verschiedenen Körper verwandelt haben soll, bemerkte A. Baeyer[2]), dafs Astié auf Seine Veranlassung die *Hydrophtalsäure* von Graebe und Born[3]) untersucht, als ein Gemisch erkannt und daraus eine *einheitliche Dihydrosäure* erhalten habe, die durch Kochen mit Natriumamalgam in ein Gemenge verschiedener *Tetrahydrosäuren* übergeführt werde, welches Baeyer a. a. O.[4]) als *Dihydrosäure* beschrieben habe. Diese Säuren gehen zum Theil sehr leicht in isomere Substanzen über. Bei der Fortsetzung Seiner Untersuchungen über die *Terephtalsäure* ist Baeyer auch auf bewegliche Formen gestofsen, bei welchen die Umlagerung der doppelten Bindungen sehr leicht stattfindet, wodurch es jetzt erwiesen erscheint, „dafs die *Hydroderivate* der *Benzoldicarbonsäuren* in zwei Arten von in einander überführbaren, *isomeren* Zuständen auftreten, von denen die eine durch die geometrische Lagerung der Carboxylgruppen, die andere durch die Stellung der doppelten Bindungen bedingt wird“.

J. Stanley Kipping[5]) gab ein neues Verfahren zur Darstellung der *Isophtalsäure* an, nach welchem Er eine fast theoretische Ausbeute erzielte. Er behandelt *m-Xylol* (1 Mol.) bei 125° mit Brom (2 Mol.), führt das rohe *m-Xylylenbromid* durch sechsstündiges Kochen mit alkoholischem Kali[6]) in *m-Xylylendiäthyläther*, $C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2$, über und oxydirt diese Verbindung ohne vorherige Reinigung in der Kälte, indem Er sie in einem grofsen Kolben mit Kaliumdichromat im Ueberschufs, sodann mit Schwefelsäure versetzt[7]), die als weifses, sandiges Pulver abgeschiedene Isophtalsäure nach dem Auswaschen in Natriumcarbonat löst, sowie aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Lösung wieder mit Schwefelsäure fällt. Derselbe hat den *m-Xylylendiäthyl-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 492 (Anm.). — [2]) Ber. 1888, 2271. — [3]) JB. f. 1866, 411. — [4]) JB. f. 1886, 584. — [5]) Ber. 1888, 45. — [6]) Die Lösung enthielt das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Kalihydrat. — [7]) Bei Verarbeitung gröfserer Mengen darf man wegen des heftigen Schäumens die Schwefelsäure nur langsam zusetzen.

äther auch rein dargestellt. Er löste zu diesem Zwecke das durch Wasser ausgefällte Rohproduct in Aether, wusch und trocknete die ätherische Lösung, behandelte das daraus hinterbleibende bromhaltige, braune, dicke Oel mit Eisessig und Zinkstaub und reinigte die erhaltene Masse durch wiederholte Destillation. Die Verbindung, ein farbloses, bewegliches Oel, siedet unter 712 mm (uncorr.) Druck bei 246 bis 248° und erstarrt nicht bei 0°.

A. Claus und St. Wyndham [1]) versuchten vergeblich durch Nitriren reiner *Isophtalsäure* [2]) zu einer der symmetrischen Nitroisophtalsäure [3]) isomeren Mononitrosäure zu gelangen, dagegen erhielten Dieselben bei etwa sechsstündigem Erhitzen des Ausgangsmaterials mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure auf 150 bis 180° im geschlossenen Rohr eine *Dinitroïsophtalsäure*, $C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2$ [4]). Die neue Säure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether etc. löslich; aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in farblosen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten, 5 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln oder Säulchen. Das *Natrium-* und *Kaliumsalz*, undeutliche Krystallkrusten, enthalten 2, die rosettenförmig gruppirten Blättchen des *Baryumsalzes* 7, die kleinen, warzenförmigen Körner des *Calcium-* und die kurzen Nadeln des *Magnesiumsalzes* 4 Mol. Krystallwasser; die beiden ersten Salze sind leicht, das Magnesiumsalz ziemlich leicht, das Baryum- und Calciumsalz schwerer, das *Blei-* und *Silbersalz*, weifse, körnige resp. voluminöse Fällungen, kaum in Wasser löslich [5]). Durch Reduction geht die Dinitroisophtalsäure in *Diamidoisophtalsäure*, $C_6H_2(NH_2)_2(COOH)_2 . 1^1/_2 H_2O$, über, die aus Wasser in glänzenden, flachen, meist hellbräunlichen Nadeln krystallisirt, sich am Licht, besonders leicht in Lösung, färbt und bei 300° noch nicht schmilzt. In der wässerigen Lösung entsteht bald eine kräftige Schimmelpilzwucherung. — Dieselben

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 313; ausführlichere Mittheilungen in Wyndham's Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887. — [2]) Dieser JB., vorige Seite. — [3]) JB. f. 1870, 701; f. 1882, 924. — [4]) Dieselbe Dinitrosäure entsteht beim Erhitzen der s-Mononitroisophtalsäure mit rauchender Salpetersäure unter Druck. — [5]) Die reinen Salze sind farblos.

machten die Beobachtung, dafs Brom auf die *s-Mononitroïsophtalsäure*[1]) erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 300° unter Eliminirung der Nitrogruppe einwirkt; es entsteht hierbei eine *Dibromisophtalsäure*, $C_8H_4Br_2O_4$, welche in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° (uncorr.) krystallisirt, in Wasser, selbst kochendem, nur schwer, leichter in Alkohol, Aether etc. löslich ist und unzersetzt sublimirt. Das *Silbersalz*, ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, färbt sich am Licht bald braun, das in Wasser ziemlich leicht lösliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfreie *Calciumsalz* krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln. — Sie fanden ferner, dafs *(4-) Mononitro-m-xylol* durch Kaliumpermanganat zu *(4-) Mononitroïsophtalsäure* oxydirt wird und später stellte Claus in Gemeinschaft mit Hoffmann fest, dafs man am zweckmäfsigsten das Nitroxylol in essigsaurer Lösung mittelst Chromsäure in *Mononitro-m-toluylsäure*[2]) und diese durch Permanganat in die entsprechende Phtalsäure überführt. Die so gewonnene *Mononitroïsophtalsäure*, $C_6H_3(NO_2)_{[4]}(COOH)_{2[1,3]} . 3H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen, weifsen Nadeln; aus Aether scheidet sie sich als weifse, krystallinische Masse ab; sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem, sowie in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; unter gewissen Umständen enthält die Säure nur 1 Mol. Krystallwasser; sie schmilzt trocken bei 246° (uncorr.). Das *Natriumsalz*[3]) krystallisirt wasserfrei in schönen, zolllangen, prismatischen Säulen; das sehr leicht lösliche, in undeutlichen Krusten erhaltene *Kaliumsalz* enthält 1, die glänzenden, kleinen Krystallnädelchen des *Baryumsalzes* 4, das aus körnigen Aggregaten bestehende *Calciumsalz* $^1/_2$, die grofsen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen des etwas schwerer löslichen *Magnesiumsalzes* 6 Mol. Krystallwasser. Das körnige *Bleisalz* ist, über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei; das bei schnellem Erhitzen verpuffende *Silbersalz* krystallisirt aus stark eingeengter, wässe-

---

[1]) l. c. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1866, 357. — [3]) Die Salze sind, wie die Säure selbst, im reinen Zustande farblos, haben aber meist eine gelbliche Farbe.

riger Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden, lichtbeständigen, langgestreckten Plättchen mit 7½ Mol. Wasser. — Bei der Untersuchung der *p-Mononitro-m-toluylsäure* (s. o.) sind Sie in Bezug auf die *Salze* zu Ergebnissen gelangt, welche im Widerspruch stehen mit den von Beilstein und Kreufsler[1]) gemachten Beobachtungen.

S. Levy und A. Andreocci[2]) haben die *p-Dichlorterephtalsäure*, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$[3]) näher untersucht. Die durch Sublimation gereinigte Säure schmilzt zwischen 305 bis 306° (Quecksilberfaden ganz im Bade). Das in Wasser sehr leicht lösliche *Baryumsalz*, $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba . 4H_2O$, scheidet sich in schwach rosafarbenen, krystallinischen Krusten, auf Zusatz von Alkohol dagegen in feinen Nädelchen ab; das *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich. Der *p-Dichlorterephtalsäure-Methyläther*[4]) krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf p-Dichlordihydroterephtalsäure entsteht unter den von beiden Forschern eingehaltenen Bedingungen neben p-Dichlorterephtalsäure (ca. 12 Proc.) ein Mononitroderivat derselben, $C_6H(NO_2)Cl_2(COOH)_2$, welches den gelb gefärbten Mutterlaugen mit Aether entzogen und durch wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur, worin die Nitroverbindung sehr leicht löslich ist, von ersterer Säure getrennt werden kann. Diese *Mononitro-p-dichlorterephtalsäure* krystallisirt in schwach gelben, blumenkohlartig an einander gereihten Nädelchen, die auch von Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe gelöst werden; gegen 180° färbt sie sich intensiver gelb, bei ca. 205° braunschwarz und schmilzt unter Verkohlung und starker Gasentwickelung bei 225 bis 226° (Quecksilberfaden bis 200° im Bade). — *Mononitro-p-dichlorterephtalsaures Ammonium*, $C_6H(NO_2)Cl_2(COONH_4)_2$, bildet aus concentrirter, wässeriger Lösung, wollige, orangerothe Nädelchen; dieselbe Farbe zeigt das mit 3 Mol. Wasser krystallisirende *Calciumsalz*. Der *Methyläther* krystallisirt aus

---

[1]) l. c. — [2]) Ber. 1888, 1959; vgl. die kurze Mittheilung von A. Andreocci, Arch. ph. nat. [3] 19, 566. — [3]) Dieser JB., S. 1900. — [4]) Daselbst.

verdünntem Methylalkohol in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 207 bis 208° (Quecksilberfaden ganz im Bade) schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung zersetzen [1]). Durch Zinn und Salzsäure geht die Mononitro-p-dichlorterephtalsäure in die entsprechende *Amidosäure* über. — Die schon [2]) erwähnte *Dichlordihydroterephtalsäure* zeigt in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der Dihydroterephtalsäure [3]); ihre angelagerten Wasserstoffatome lassen sich durch Kochen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung leicht entfernen, es entsteht hierbei fast quantitativ die vorstehend beschriebene p-Dichlorterephtalsäure, welche ohne Zweifel identisch ist mit der Säure, welche v. Baeyer [4]) aus p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther mittelst Kupferchlorür und Salzsäure erhalten hat. In verdünnter Soda gelöste p-Dichlordihydroterephtalsäure wird durch Kaliumpermanganat im Gegensatz zur p-Dichlorterephtalsäure sofort oxydirt. — *p-Dichlordihydroterephtalsäure-Methyläther* krystallisirt nach A. Fock [5]) aus Essigäther, wie der Dihydroterephtalsäure-Methyläther, in Form des monosymmetrischen Systems. $a:b:c = 0{,}2636 : 1 : 0{,}1857$; $\beta = 89^\circ 53'$. Beobachtete Formen: $\infty P \infty$ (010); ∞P (110); $-P\infty$ (101); $+P\infty$ ($\bar{1}01$). Winkel: ($1\bar{1}0$) : (110) = $29^\circ 32'$; (110) : (101) = $56^\circ 5'$; (101) : ($\bar{1}01$) = $70^\circ 20'$ (ca.). Die Krystalle bilden sehr dünne Blättchen nach der Symmetrieebene und sind nach dem einen Hemidoma [6]) vollkommen spaltbar. Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf der Symmetrieebene liegen annähernd parallel und senkrecht zur Fläche desselben Hemidoma's. Alkoholisches Kali ruft in der farblosen, alkoholischen Lösung des Aethers, schon bei gewöhnlicher Temperatur, eine intensive Gelbfärbung mit verstärkter Fluorescenz ins Bläulichgrüne hervor. Natriumamalgam führt die p-Dichlordihydroterephtalsäure in *Dihydroterephtalsäure* [7]) über; aufserdem

---

[1]) Am besten läfst sich der Schmelzpunkt beobachten, wenn man das Röhrchen in auf 200° erhitzte Schwefelsäure taucht und die Temperatur dann langsam steigert. — [2]) Dieser JB., S. 1898. — [3]) Daselbst, S. 820. — [4]) JB. f. 1886, 1393. — [5]) Vgl. auch Zeitschr. Kryst. 15, 270. — [6]) Siehe die Originalabhandlung. — [7]) l. c.

entsteht eine in Wasser lösliche, noch nicht näher untersuchte *Verbindung*.

Die Abhandlung von St. Bondzyński[1]) über *Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate* ist auch an anderer Stelle[2]) erschienen.

R. Stierlin[3]) liefs auf die in viel Wasser gelöste *Kaliumverbindung* des *Benzoylessigsäure-Aethyläthers*[4]) verschiedene *Diazoverbindungen* einwirken, löste das sich sofort oder erst nach einigem Stehen abscheidende flüssige Oel resp. feste Product in Aether und krystallisirte den daraus hinterbliebenen, auf Thonplatten von Oel befreiten Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Aus *Diazobenzolchlorid* gewann Er auf diese Weise ziemlich grofse, honiggelbe, bei 65° schmelzende Prismen von intensivem Glanz, aus *p-Nitrodiazobenzolchlorid* schön gelbe, stark glänzende Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 114°; die aus *p-Diazotoluolchlorid* entstehende Verbindung hat Er nicht eingehender beschrieben. Die Körper sind sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol[5]), nicht in Wasser, und in ihrem Verhalten gegen Natronlauge dem sogenannten *Benzolazoacetessigäther* (s. u.) ähnlich; nach früheren Erörterungen von Japp und Klingemann[6]), sowie von V. Meyer[7]), sind sie wahrscheinlich *Hydrazone* der Formel $C_6H_5-CO-C[N_2HC_6H_5]-COOC_2H_5$ resp. $C_6H_5-CO-C[N_2HC_6H_4NO_2]-COOC_2H_5$. Durch vorsichtiges Verseifen der Ester erhielt Stierlin die entsprechenden *Säuren* $C_{15}H_{12}N_2O_3$ resp. $C_{16}H_{14}N_2O_3$, von welchen Bamberger und Calman[8]) erstere schon als *Phenylazobenzoylessigsäure* beschrieben haben. Diese Säure ist auch in Benzol leicht, nicht löslich in Wasser und wird von Ammoniak, aber nur wenn frisch gefällt, leicht aufgenommen. Ihre *Salze* sind hellgelb gefärbt, das *Silber-*

---

[1]) JB. f. 1887, 2067. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 167. — [3]) Ber. 1888, 2120, 2798. — [4]) Zur Darstellung der Kaliumverbindung verfuhr Er ähnlich wie früher Bamberger und Calman, JB. f. 1885, 1066, im Weiteren aber umgekehrt, d. h. die Lösung der Diazoverbindung wurde der des Kaliumderivates hinzugesetzt. — [5]) Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung aus Diazobenzolchlorid mit rothbrauner Farbe. — [6]) JB. f. 1887, 1111, 1171; dieser JB., S. 1251. — [7]) Dieser JB., S. 1249. — [8]) l. c.

salz ist ein käsiger Niederschlag. Die Säure $C_{16}H_{14}N_2O_3$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Die Ketonspaltung der oben beschriebenen Ester erfolgt sehr leicht, wenn man dieselben längere Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt resp. kocht. Die *Ketone*, $C_6H_5-CO-CH[N-NH-C_6H_5]$ (*Phenylazoacetophenon* von Bamberger und Calman) und $C_6H_5-CO-CH[N-NH-C_6H_4(CH_3)]$, besitzen einen eigenthümlichen, besonders beim Erwärmen stark hervortretenden Geruch, sind in heifsem Wasser nur schwer, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen leicht löslich; ersteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelben, bei 129° schmelzenden [1]), letzteres in gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Als Stierlin das aus Benzoylessigäther und Diazobenzolchlorid entstandene *Condensationsproduct* mit *essigsaurem Phenylhydrazin* so lange erwärmte, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte, oder das Gemisch etwa eine Woche bei Zimmertemperatur sich selbst überliefs und die Krystalle in Benzol löste, erhielt Er ein im Sinne der Gleichung $C_6H_5-CO-C[N_2HC_6H_5]-COOC_2H_5 + C_6H_5-NH-NH_2 = N(C_6H_5)-N=C(C_6H_5)-C[N-NHC_6H_5]-CO + C_2H_5OH + H_2O$ entstandenes *Pyrazolderivat*. Dasselbe bildet schöne, rothe, bei 169° schmelzende Krystalle, die sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Benzol, in Natronlauge erst bei längerem Erwärmen unter Zersetzung lösen. Die Einwirkung von *Phenylhydrazinsulfosäure* und Natriumacetat auf den Ester scheint im gleichen Sinne zu verlaufen, da hier ein in Wasser mit gelber Farbe lösliches, dunkelrothes, krystallinisches *Natriumsalz*, enthaltend 5,17 Proc. Natrium, entstand. — Im Anschlufs an die Mittheilungen von Stierlin machte V. Meyer [2]) Angaben über das Verhalten des *Benzolazoacetessigäthers* [3]) (*Hydrazons des Acetylglyoxylsäure-Aethyläthers*), $CH_3-CO-C[N-NH-C_6H_5]-COOC_2H_5$, gegen Alkalien.

---

[1]) Bamberger und Calman gaben den Schmelzpunkt zu 128,5° an. — [2]) Ber. 1888, 2121 (Anm.). — [3]) JB. f. 1884, 1051; dieser JB., S. 1249.

Er fand, dafs dieser Ester, entgegen Seiner früheren Annahme, als solcher *Salze* zu bilden vermag (deren alkalische Lösung sich allerdings bald — unter Verseifung — zersetzt), woraus hervorgeht, dafs auch *Hydrazone*, wenn nur die in ihnen enthaltene Gruppe $C_6H_5NH-N=C<$ mit genügend negativen Radicalen in Verbindung steht, saure Eigenschaften besitzen können. Z. B. löst sich auch das sogenannte *Benzolazoaceton* (Hydrazon des Brenztraubensäurealdehyds), $C_6H_5NH-N=CH-CO-CH_3$ [1]), fein vertheilt, in viel wässeriger Kalilauge zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, in der durch Säuren eine Fällung entsteht. Schliefslich theilte Derselbe noch mit, dafs der Schmelzpunkt der *Säure* $CH_3-CO-C[N-NH-C_6H_5]-COOH$, welcher für die aus Alkohol krystallisirte Substanz von allen früheren Beobachtern [2]) übereinstimmend zu 154 bis 155° gefunden wurde, durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether auf 162° gebracht werden kann.

L. Barthe [3]) fügt, behufs Darstellung des *Benzoylcyanessigsäure-Methyläthers*, $[C_6H_5CO, CN]CH-COOCH_3$, zu 20 g *Cyanessigsäure-Methyläther* eine aus 4,6 g Natrium und 100 g Methylalkohol bereitete Alkoholatlösung, sodann, unter Abkühlung, eine Mischung von 28 g *Benzoylchlorid* und 60 g wasserfreiem Aether, erwärmt gelinde, behandelt den nach dem Abdestilliren im Wasserbade gewonnenen Rückstand mit Natriumcarbonat und Aether, säuert die filtrirte, alkalische Lösung an und reinigt den abgeschiedenen Benzoylcyanessigsäure-Methyläther [4]) durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Ausbeute beträgt aus 60 g Cyanessigsäure-Methyläther etwa 50 g. Die neue Verbindung bildet lange, durchsichtige, prismatische, auch in Aether lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 74°; die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer, färbt sich mit Eisenoxydsalzen roth und giebt mit Alkalien und Erdalkalien Salze. Das in Alkohol und Wasser lösliche *Natriumderivat*, $C_{11}H_8NaNO_3$, bildet harte, farblose,

---

[1]) JB. f. 1887, 1171; dieser JB., S. 1249, 1251. — [2]) JB. f. 1877, 770; f. 1878, 811; vgl. auch die JB. f. 1884, 1051 citirte Abhandlung von v. Richter und H. Münzer. — [3]) Compt. rend. 106, 1416; vgl. auch JB. f. 1887, 1640 und diesen JB., S. 1795 ff. (Haller u. Held, A. Haller). — [4]) Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

zwischen 120 bis 125° Zersetzung erleidende Krystalle, die nur schwierig krystallisirende *Baryumverbindung*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba . H_2O$, warzenförmig vereinigte, körnige Kryställchen. Bei mehrstündigem Kochen mit 80 Thln. Wasser am Rückflufskühler zersetzt sich der Benzoylcyanessigsäure-Methyläther in *Cyanacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CN$[1]) vom Schmelzpunkt 81,5°, Methylalkohol und Kohlensäure.

V. Oliveri[2]) gelangte auf folgende Weise zur *Hydratropasäure*[3]). Er mischte reinstes *Benzylcyanid* (18 g) allmählich mit einer Auflösung von 3,5 g *Natrium* in 60 ccm wasserfreiem Methylalkohol, fügte 40 g *Jodmethyl* hinzu, erwärmte bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, entfernte den Ueberschufs von Alkohol und Methyljodid, behandelte den Rückstand mit Wasser und unterwarf die ölige, mit Kaliumcarbonat getrocknete Schicht der Destillation. Das bei etwa 232° siedende, farblose, angenehm riechende Destillat, ein Gemisch von *Hydratropasäure-* und *Phenylessigsäurenitril* wurde mit alkoholischem Kali verseift und wurden die aus dem Kaliumsalz abgeschiedenen Säuren mittelst Wasserdampf getrennt. Die übergegangene Hydratropasäure besafs nach dem Trocknen den Siedepunkt 260 bis 261°.

E. Erlenmeyer jun.[4]) hat das Ergebnifs Seiner Untersuchungen über *Phenyl-α- und Phenyl-α-β-oxypropionsäure* ausführlicher[5]) mitgetheilt. Bei der Darstellung des aus Benzaldehyd und Hippursäure entstehenden gelben *Anhydrids*[6]), $C_{32}H_{24}N_2O_5$ (*Benzoylimidozimmtsäureanhydrid*), läfst sich eine Ausbeute von 90 Proc. der Theorie erzielen, wenn man im Wesentlichen nach dem von Plöchl und Wolfrum[7]) angegebenen Verfahren arbeitet. Das Product krystallisirt man nach dem Waschen mit Alkohol zweckmäfsig aus Essigäther oder einer Mischung von solchem mit Alkohol um. Behufs Ueberführung des Anhydrids in die bei 225° schmelzende *α-Benzoylamidozimmtsäure*[8]), $C_6H_5CH=C[NHC_6H_5CO]-COOH$, empfiehlt Erlenmeyer, das-

[1]) JB. f. 1887, 1433. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 572. — [3]) JB. f. 1879, 716. — [4]) Inaug.-Dissert., Giefsen 1888. — [5]) Vgl. auch JB. f. 1886, 1458, sowie daselbst 1462 (J. Plöchl); f. 1887, 2059. — [6]) JB. f. 1883, 1202. — [7]) JB. f. 1885, 1298. — [8]) JB. f. 1883, 1202 (Benzoylimidozimmtsäure).

selbe statt mit verdünnten Säuren mit Natriumhydroxyd (2 Mol.), in der 60fachen Menge Wassers gelöst, etwa drei Stunden auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit über freier Flamme zu erhitzen und die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure einmal aus Wasser umzukrystallisiren. Dieselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Benzaldehyd*; bei kurzem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid geht sie sehr leicht wieder in ihr Anhydrid über, welche Eigenschaft zum Nachweis sehr geringer Mengen der Verbindung benutzt werden kann. — Zur Darstellung der *Phenylbrenztraubensäure* [1]) geht Er nicht mehr von der Benzoylamidozimmtsäure, sondern direct von dem *Anhydrid* aus; 17,5 g desselben wurden mit überschüssigem Natronhydrat und 50 ccm Wasser am Rückflufskühler über freiem Feuer bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt, das sich beim Erkalten ausscheidende *phenylbrenztraubensaure Natrium* bis zur neutralen Reaction gewaschen, aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in möglichst concentrirter, wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zersetzt und die Säure in ähnlicher Weise gereinigt wie das Natriumsalz. Der Schmelzpunkt der reinen *Phenylbrenztraubensäure* liegt bei 157 bis 158°, u. z. einen Grad unterhalb der Zersetzungstemperatur; sie ist ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Vor Auffindung des vorstehend beschriebenen Verfahrens arbeitete Erlenmeyer mit verdünnteren Lösungen und schlug zur Abscheidung und Trennung der entstehenden Säuren einen anderen Weg — den der fractionirten Fällung mit Schwefelsäure — ein [2]). Er beobachtete hierbei einen in Nadeln krystallisirenden, in Soda löslichen *Körper* (*Säure*), der aus ätherischer Lösung mittelst Ligroïn abgeschieden, im Aussehen gefällter Thonerde genau glich, nach dem Umkrystallisiren aus 93procentigem Alkohol zwischen 169 bis 170° schmolz, beim Verbrennen auf dem Platinblech nach Veilchen roch, trotz dieser Eigenschaften jedoch nicht identisch zu sein schien mit Plöchl's *polymerem Phenyläthylenoxyd* [3]). Durch besondere Ver-

---

[1]) Plöchl's Phenylglycidsäure, JB. f. 1886, 1458 f.; f. 1887, 1546 f. (W. Wislicenius), 2059. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1203. — [3]) Daselbst.

suche wurde festgestellt, dafs sich bei der Zersetzung der Benzoylamidozimmtsäure nicht Benzoësäure, sondern gleich *Benzamid* abspaltet: $C_6H_5-CH=C[NHCOC_6H_5]-COOH + HOH = C_6H_5CONH_2 + C_6H_5-CH=C(OH)-COOH$ resp. $C_6H_5-CH_2-CO-COOH$. Für die vorübergehende Bildung einer *α-Hydroxyzimmtsäure* und darauf folgende Umlagerung derselben in Phenylbrenztraubensäure spricht auch die — allerdings noch nicht bestimmt — nachgewiesene Entstehung von *α-Aethoxyzimmtsäure* aus Benzoylamidozimmtsäure bei der Behandlung mit *alkoholischem* Natron. Ein *Phenylhydrazonderivat* der *Phenylbrenztraubensäure* ist schon früher von W. Wislicenus[1]) beschrieben worden; die *Hydroxylaminverbindung*[2]) (*Phenyl-α-isonitrosopropionsäure*), $C_9H_9NO_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°; in zu concentrirter, wässeriger Lösung zerfällt sie theilweise unter Abspaltung von Kohlensäure; sie löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Benzol und Alkohol; aus Aether wird dieselbe durch Ligroïn gefällt. Das *Silbersalz* der *Phenyl-α-isonitrosopropionsäure*, $C_9H_8NO_3Ag$, ist ein weifser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Das schon früher[3]) erwähnte *substituirte Chinoxalin*, $C_7H_6=[-N=C(CH_2-C_6H_5)-C(OH)=N-]$, scheidet sich beim Versetzen einer schwach alkoholischen oder wässerigen Lösung von *Phenylbrenztraubensäure* mit einer wässerigen Lösung von *salzsaurem o-Toluylendiamin* ab; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach röthlichgelben Nadeln, die sich auch in Benzol lösen und zwischen 202 bis 203° ohne Zersetzung schmelzen. Betreffs der sehr eingehenden theoretischen Erörterungen über die Bildung und das Verhalten der *Phenylbrenztraubensäure* (Plöchl's Phenylglycidsäure), sowie Glaser's *Phenyloxyacrylsäure* (Phenylglycidsäure) sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

M. Seńkowski[4]) hat im Anschlufs an die Arbeit von Radziszewski und Wispek[5]) einige *Derivate der m-Methyl-*

---

[1]) JB. f. 1887, 1547. — [2]) JB. f. 1886, 1458; f. 1887, 2059. — [3]) JB. f. 1887, 2059. — [4]) Monatsh. Chem. 9, 854; Wien. Akad. Ber. (2b.) 97, 735. — [5]) JB. f. 1885, 678.

phenylessigsäure (*m - Toluylessigsäure*) dargestellt. Er fand es vortheilhaft, sowohl das rohe *Xylylbromid*, als auch das aus demselben erhaltene *Cyanid* durch Destillation zu reinigen, ersteres deshalb, weil neben dem Xylylbromid sehr viel *Xylylenbromid* entsteht, gleichgültig, ob man die Bromirung des Xylols bei 150° oder im Sonnenlicht vornimmt. Die Ausbeute an *m-Xylylcyanid* ist am besten, wenn man in die heifse Lösung des Cyankaliums in 70procentigem Alkohol eine Mischung von *Xylylbromid* und Alkohol von 95 Proc. eintropfen läfst. — Der *m-Methylphenylessigsäure-Methyl-* und *-Aethyläther*, $C_6H_4(CH_{3[1]}, CH_{2[3]}-COOCH_3$ resp. $C_2H_5)$, sind nach Phenylessigsäureester riechende Flüssigkeiten vom Siedepunkt 228 bis 229 resp. 237 bis 238° und dem spec. Gewicht 1,044 resp. 1,018 bei 17,5°. Eine *Mononitrosäure* wurde im reinen Zustande noch nicht erhalten. Eine nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 173 bis 174° unter Zersetzung schmelzende *Dinitro-m-methylphenylessigsäure*, $C_6H_2[(NO_2)_2, CH_3, CH_2COOH]$, entsteht, wenn man m-Methylphenylessigsäure ohne zu kühlen in concentrirter Salpetersäure löst und die Lösung einige Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Die *Salze* der Dinitrosäure sind sehr unbeständig; dieselben zersetzen sich in wässeriger Lösung, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen, in *Dinitro-m-xylol* [1]) vom Schmelzpunkt 93° und kohlensaure Salze, die mit einer neuen Menge Säure die entsprechenden Salze und Kohlensäure geben, weshalb sehr wenig Alkali unbegrenzte Säuremengen glatt im angedeuteten Sinne zu spalten vermag. Der *Methyl- und Aethyläther der Dinitrosäure*, von welchen letzterer leichter erstarrt, krystallisiren aus Benzin in gelblichen, bei 41 resp. 68° schmelzenden Nädelchen.

C. Loring Jackson und W. S. Robinson [2]) untersuchten die Einwirkung des bei 192° schmelzenden *Tribromdinitrobenzols* [3])

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1867, citirte Abhandlung von Fittig und Velguth; demnach käme der Dinitrosäure selbst die Constitution $C_6H_2[(NO_2)_{2[4,6]}, CH_{3[1]}, CH_{2[3]}-COOH]$, zu. — [2]) Am. Acad. Proc. 24, 1; unvollständig Ber. 1888, 2034. — [3]) JB. f. 1875, 317, 373 (wo der Schmelzpunkt zu 187° angegeben ist); f. 1879, 387.

auf den *Natriummalonsäure-Aethyläther.* Sie fügten zu einer ätherischen Lösung des *Bromderivates* (20 g) eine 2,4 g Natrium — als Aethylat — enthaltende Lösung von (16 g) *Malonsäure-Aethyläther* in (100 bis 150 ccm) absolutem Alkohol, liefsen die Mischung in einem verschlossenen Gefäfs mindestens drei Stunden lang stehen, säuerten das dunkelblutrothe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, destillirten nach nochmaligem Filtriren den Aether ab, nahmen die aus dem alkoholhaltigen Rückstande beim Erkalten ausgefallene Krystallmasse [1]) wieder in wenig heifsem Alkohol auf, fügten mäfsig starke, wässerige Natronlauge hinzu, gossen die Lösung in viel Wasser, entfernten das abgeschiedene, unverändert gebliebene Tribromdinitrobenzol und krystallisirten den aus dem alkalischen Filtrat beim Ansäuern entstehenden Niederschlag so lange aus heifsem Alkohol um, bis derselbe constant zwischen 75 bis 76° schmolz. Die neue Verbindung [2]), der *Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2Br$ $CH(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt in flachen, blafsgelben Nadeln oder Blättchen, welche durch eine Fläche begrenzt sind, die mit den angrenzenden nahezu rechte Winkel bildet; sie löst sich schwer in kaltem, reichlich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, noch leichter in Chloroform, wenig in Aceton und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Ligroïn, Wasser oder kalter, concentrirter Schwefelsäure; beim Erwärmen mit letzterer entsteht in geringer Menge eine höher schmelzende *Substanz* [3]). Gewöhnliche, concentrirte oder rauchende Salpetersäure scheinen den Ester erst beim Erwärmen anzugreifen. Derselbe wird durch Natronhydrat, Natriumcarbonat oder -dicarbonat, sowie *Natriummalonsäure-Aethyläther* — nach Umständen in alkoholischer Lösung — in eine gegen Kohlensäure unbeständige *Natriumverbindung*, C_6H_2Br $(NO_2)_2CNa(COOC_2H_5)_2$ [4]), übergeführt. Dieselbe, ein in Wasser,

---

[1]) Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Stehen wiederholt Krystalle ab, die auf gleiche Art gereinigt werden. — [2]) Die Ausbeute betrug aus 14 g Tribromdinitrobenzol nur 4,3 g = 30,7 Proc. der theoretischen; 39,3 Proc. des Ausgangsmaterials wurden unverändert zurückgewonnen. — [3]) Dieselbe ist vielleicht identisch mit dem durch Einwirkung concentrirter Salzsäure entstehenden Product (s. u.). — [4]) Hinsichtlich der bei der Darstellung der

Alkohol und Aether lösliches, dunkelblutrothes Pulver, giebt in wässeriger Lösung mit Baryum-, Strontium- und Calciumchlorid, sowie basisch essigsaurem Blei, einen dunkelziegelrothen, mit Magnesiumsulfat einen rostbraunen, mit Zinkacetat einen chromorangefarbigen, mit neutralem, essigsaurem Blei einen gelben, durch überschüssiges Bleisalz weifs werdenden Niederschlag; ein in Wasser, Alkohol und Aether besonders schwer lösliches, goldgelbes, an der Luft und bei 100° beständiges, schwach grünliches *Kupfersalz* entspricht der Formel $HOCu_2[C_6H_2Br(NO_2)_2C(COOC_2H_5)_2]_3$. — Eine ammoniakalische Lösung des Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläthers erleidet beim Eindampfen theilweise Zersetzung. Kocht man die alkoholische Lösung des Natriumderivates am Rückflufskühler mit Bromäthyl, so färbt sie sich unter Abscheidung von Bromnatrium erst purpurroth, dann bläulichgrün, grün, braun, schliefslich röthlichgelb, und es bildet sich ein öliger, allmählich erstarrender, noch nicht näher untersuchter *Körper*. Bei der Einwirkung von 2 Mol. *Anilin* auf 1 Mol. *Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläther* [1]) entsteht *Anilidodinitrophenylmalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2[NHC_6H_5]CH(COOC_2H_5)_2$, welcher in flachen, zuweilen sternförmig gruppirten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118° krystallisirt, sich auch in siedendem Alkohol nicht sehr leicht, besser in Methyl- als in kaltem Aethylalkohol, ferner in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Eisessig, Aceton, reichlich in Chloroform, nicht in Wasser oder Ligroïn löst. Concentrirte Salzsäure wirkt auf die Verbindung weder in der Kälte, noch in der Wärme, kalte Natronlauge nur sehr langsam, eine alkoholische Lösung von Natronhydrat unter Bildung eines *Natriumsalzes*, $C_6H_2[NHC_6H_5](NO_2)_2CNa(COOC_2H_5)_2$, ein, welches dem entsprechenden Salz des Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläthers in Bezug auf sein Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie gegen Kohlensäure gleicht, aber etwas heller gefärbt ist.

Natriumverbindung beobachteten Vorsichtsmafsregeln vgl. die Originalabhandlung. — [1]) Die Reaction wird zweckmäfsig durch kurzes, gelindes Erwärmen zu Ende geführt.

Beim Verseifen des *Monobrom*- oder *Anilidodinitrophenylmalonsäure-Aethyläthers* mit heifser, wässeriger Kalilauge entsteht ein öliger *Körper*, bei zweiwöchentlichem Stehen des *Bromderivates* mit wässerigem Ammoniak eine braune Lösung, aus welcher Säuren einen ebenso gefärbten, harzigen Niederschlag abscheiden; das gelbe Filtrat giebt an Aether eine oberhalb 200° schmelzende *Verbindung* ab. Als Jackson und Robinson den *Monobromdinitrophenylmalonsäure-Aethyläther* (1 g) mit starker Salzsäure (20 ccm) unter Druck auf 140 bis 150° erhitzten, und die sich aus der Flüssigkeit abscheidenden Krystalle aus verdünntem Alkohol (1 Thl. : 3 Thln. Wasser) umkrystallisirten, erhielten Sie gelblichweifse, zuweilen $^1/_2$ cm lange, halbseitig-federfömige Gebilde, manchmal auch schmale, auf einer Seite oder an den Enden unregelmäfsig gezähnte, radical gestellte Blättchen, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $C_6H_2Br(NO_2)_2C_3H_5O_2$ entsprach[1]. Aus Methylalkohol oder Aether krystallisirt die bei 170° schmelzende Verbindung in sehr dünnen, verzweigten Nadeln, sie löst sich besser in Methyl- als Aethylalkohol, reichlich in heifsem Alkohol, Eisessig oder Aceton, ziemlich leicht in Aether, wenig — auch in heifsem — Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform, sehr schwer in heifsem Wasser, nicht in Ligroïn; die geeignetsten Lösungsmittel sind Chloroform oder ein Gemisch von Alkohol und Wasser. Die Substanz giebt eine sehr charakteristische Reaction: ihre alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Natronlauge schön dunkelgrün, durch überschüssiges Natronhydrat bräunlichgelb gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet diese Färbung wieder. Die grüne, alkoholische Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen bräunlichgelben Rückstand; die so gefärbte Flüssigkeit wird beim Ansäuern farblos und scheidet allmählich erstarrende Oeltropfen aus. Die bordeauxrothe Lösung der letzteren in Natronlauge wird durch Wasser nicht verändert, durch Alkohol aber grün. — *Acetessig-*

---

[1]) Steigt die Temperatur höher als auf 150°, so entsteht auch ein zweiter, niedriger schmelzender Körper; man löst in diesem Falle in Chloroform, aus welchem sich das Nebenproduct zuerst abscheidet.

äther wirkt auf *Tribromdinitrobenzol* in ähnlicher Weise ein, wie der Natriummalonsäure-Aethyläther; das aus letzterem und *Tribromtrinitrobenzol* hervorgehende Reactionsproduct weicht in manchen Eigenschaften von dem aus der Dinitroverbindung erhaltenen ab.

K. Löscher und R. Kusserow[1]) berichteten über die Einwirkung von überschüssigem *Anilin* auf *Monobromfumarimid* vom Schmelzpunkt 155° [2]). Sie erwärmten die Mischung beider Körper bis zum Eintritt der sich von selbst vollendenden Reaction und krystallisirten die beim Erkalten abgeschiedene Masse, nachdem Sie dieselbe mit Aether und kaltem Wasser gewaschen, aus verdünntem, siedendem Alkohol um. Die auf diese Weise gewonnenen, goldgelben, bei 202° schmelzenden Blättchen hatten die Zusammensetzung des *Anilidofumarimids*, $C_2H(NHC_6H_5)=(CO)_2=NH$; die Verbindung reagirt neutral, ist in heifsem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol wenig, in kaltem Wasser gar nicht, in Eisessig und siedendem Alkohol leicht löslich, liefert ein noch nicht näher untersuchtes *Acetylderivat* und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak einen in Warzen krystallisirenden Körper, wahrscheinlich *Anilidofumaramid*.

R. Meyer[3]) machte, unter Hinweis auf die Mittheilungen von Japp und Klingemann[4]), wonach deren Benzol-α-azopropionsäure identisch ist mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure, darauf aufmerksam, dafs Er schon vor längerer Zeit aus *Diazobenzolchlorid* und *Malonsäure-Aethyläther* die *Benzolazomalonsäure* dargestellt[5]) und als identisch mit dem *Phenylhydrazid* der *Mesoxalsäure*[6]) erkannt habe.

G. Eichelbaum[7]) berichtete über die Synthese der *α-Benzyl-*

---

[1]) Ber. 1888, 2718. — [2]) Das Monobromfumarimid war durch Erhitzen von Succinimid mit Brom auf 120° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt und nach Ciamician und Silber — vgl. die JB. f. 1884, 1125 citirte Abhandlung — gereinigt worden. — [3]) Ber. 1888, 118. — [4]) JB. f. 1887, 2057. — [5]) Sitzungsberichte der Münchener chem. Gesellschaft vom 1. Juli 1887; Chemikerzeitung 1887, Nr. 55. — [6]) JB. f. 1885, 1088; nach den Vorschlägen von E. Fischer, über die Nomenclatur der Phenylhydrazinderivate, wäre die Verbindung als Phenylhydrazonmesoxalsäure zu bezeichnen; vgl. diesen JB., S. 1363. — [7]) Ber. 1888, 2679.

homo-o-phtalsäure, zu deren Darstellung Er vom *o-Cyantoluol*[1]) ausging. Dieses wurde in der von Gabriel und Otto[2]) angegebenen Weise chlorirt, dann in *o-Cyanbenzylcyanid*[3]) übergeführt und letzteres benzylirt. Zu diesem Zwecke fügte Er zu einer alkoholischen Lösung von 5 g des o-Cyanbenzylcyanids eine solche von 2 g Kalihydrat, ferner unter Abkühlung 4 g *Benzylchlorid*, erwärmte schliefslich bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflufskühler, destillirte den Alkohol ab, versetzte den Rückstand mit Wasser, entfernte überschüssiges Benzylchlorid mittelst Dampf, schüttelte das zurückgebliebene Oel mit Aether aus, und krystallisirte die nach dem Verdunsten des letzteren zurückgebliebene Krystallmasse, nachdem sie mit Aether gewaschen, aus Alkohol um. Die Verbindung, das gesuchte *α-Benzylhomo-o-phtalonitril*, $C_6H_4[CH(C_7H_7)CN, CN]$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 109 bis 110°, destillirt unzersetzt oberhalb 300°, löst sich nicht in Wasser, Alkalien oder Säuren, kaum in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in Benzol, woraus es durch Ligroïn gefällt wird; auch von Chloroform und Aceton wird es aufgenommen. Giefst man eine Lösung des Nitrils (2 g) in concentrirter Schwefelsäure (4 bis 5 ccm), nachdem dieselbe an einem mäfsig warmen Ort gestanden (wie lange?), in Wasser, und krystallisirt das abgeschiedene mikrokrystallinische Pulver aus wenig siedendem Alkohol um, so erhält man kleine, glänzende Blättchen von *Benzylhomo-o-phtalamid*, $C_6H_4[CH(C_7H_7)CONH_2, CONH_2]$. Die Verbindung schmilzt unter Entwickelung von Ammoniak bei 224°[4]), ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Bei etwa sechsstündigem Erwärmen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 auf 100° verwandelt sich das Nitril in *Benzylhomo-o-phtalimid*, $C_6H_4{=}[-CH(C_7H_7){-}CO-, -CO-]{=}NH$, welches aus Eisessig oder wenig Alkohol schöne Krystalle bildet, oberhalb 300° unzersetzt siedet, in Wasser, Säuren, Aether,

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1887, 1447 citirten Abhandlungen von Liebermann und Kostanecki, S. 279; Cahn, JB. f. 1886, 1662. — [2]) JB. f. 1887, 657. — [3]) Daselbst. — [4]) Das beim Schmelzen entstehende, bald erstarrende Oel enthält vermuthlich das Imid.

Chloroform, Aceton und Ligroïn nicht, leicht in Essigsäure, Alkohol, sowie Benzol, in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist; überschüssiges Alkali fällt daraus ein gelbes Krystallpulver (Kalisalz). Dasselbe Imid läfst sich auch aus der *Benzylhomo-o-phtalsäure*, $C_6H_4[CH(C_7H_7)COOH, COOH]$, gewinnen. Diese erhielt Eichelbaum durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen ihres *Nitrils* (5 g) mit concentrirter Salzsäure (20 ccm) auf 200 bis 220°; das hierbei entstandene bernsteingelbe Oel wurde gesammelt, einige Zeit am Rückflufskühler gekocht und die Lösung, deren Dampf einen angenehmen, geraniumähnlichen Geruch besafs, filtrirt. Beim Erkalten krystallisirte die Säure in Gestalt kleiner Säulchen aus. Sie schmilzt bei 154°, siedet oberhalb 300°, ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig, löst sich in Alkohol und Benzol, woraus sie durch Ligroïn gefällt wird, nicht aber in Aether und Chloroform. — Derselbe versuchte von dem Benzylhomo-o-phtalimid zum Benzylchlorisochinolin zu gelangen [1]). Zu diesem Zweck wurden 5 g des *Imids* mit etwa 15 ccm Phosphoroxychlorid fünf bis sechs Stunden lang auf 200° unter Druck erwärmt, das überschüssige Oxychlorid durch Destillation entfernt, der Rückstand zerrieben, mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge ausgekocht und das ungelöst Gebliebene mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Die so gewonnenen, bei 234° schmelzenden, unzersetzt sublimirenden, farblosen Nädelchen hatten, wie der aus der alkalischen Lösung (s. o.) mittelst Salzsäure gefällte, weifse, krystallinische Niederschlag, welcher schon bei 195° schmolz [2]), die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}NOCl$ und in der Wärme denselben eigenthümlichen süfslichen Geruch. Eichelbaum hält beide Körper für im Sinne der Gleichung $C_{16}H_{13}NO_2-OH + Cl = C_{16}H_{12}NOCl$ entstandene *isomere Benzylchloroxyisochinoline*: $C_6H_4=[-C(C_7H_7)=CCl-NH-CO-]$ und $C_6H_4=[-CH(C_7H_7)-CO-N=CCl-]$; Er glaubt, dafs der in Alkalien lösliche Theil der ersteren Formel entspreche. Es ist Ihm nicht gelungen, durch Einwirkung einer Lösung von Phosphorpenta-

[1]) Vgl. auch S. Gabriel, JB. f. 1887, 1029. — [2]) In der Originalabhandlung ist der Schmelzpunkt des in Kalilauge *unlöslichen* Theiles zu 195° angegeben, was auf einem Irrthum zu beruhen scheint; man vergleiche die Originalabhandlung (*A. K.*).

in Phosphoroxychlorid aus dem Imid einen sauerstofffreien Körper zu erhalten, ebenso erfolglos blieben Seine Versuche, das *Benzylchloroxyisochinolin* durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° zu reduciren.

O. Bally [1]) lieferte einen interessanten Beitrag zur Kenntnifs des *Phloroglucintricarbonsäure-Aethyläthers* [2]), welchen Er bezüglich seines chemischen Verhaltens (Tautomerie) [3]), sowie auf das Vorhandensein verschiedener physikalischer Modificationen (Desmotropie) prüfte. Bei Darstellung des Esters nach der Methode von A. v. Baeyer [4]) erhielt Derselbe ein noch nicht beobachtetes *Nebenproduct*, wenn Er in folgender Weise verfuhr: 200 g *Malonsäure-Aethyläther* wurden mit 14,4 g Natrium im Oelbade bis zur Lösung des Natriums auf 100°, dann noch sechs Stunden auf 145° erhitzt, das feste Reactionsproduct in möglichst wenig Wasser gelöst, durch Verdünnen mit Wasser der Phloroglucintricarbonsäureäther als bald erstarrendes Oel abgeschieden, die davon getrennte wässerig-alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag zur Entfernung geringer Mengen Phloroglucintricarbonsäureäther mit siedendem Aether behandelt. Das hierbei ungelöst bleibende Nebenproduct, ein dem Salicylid von Schiff [5]) analoges *Esteranhydrid*, entspricht — vermuthlich mindestens der doppelten — Molekularformel $C_6(OH)_2(COOC_2H_5)_2(-O-CO-)$, schmilzt zwischen 168 bis 170° und ist im Gegensatz zum Phloroglucintricarbonsäureäther in Benzol und Alkohol fast gar nicht, auch in allen übrigen gebräuchlichen Mitteln äufserst schwer löslich [6]). — Aehnlich dem Phloroglucin liefert der Phloroglucintricarbonsäure-Aethyläther Umsetzungsproducte, welche sich einerseits von einem Trihydroxyl-, andererseits von einem Triketoderivat (Triketohexamethylentricarbonsäure-Aethyläther) ableiten; so entsteht bei mehrstündigem Kochen des Esters mit 5 Thln. Essigsäure-Anhydrid *Triacetylphloroglucintricarbonsäure-Aethyläther*, $C_6(OCOCH_3)_3$

---

[1]) Ber. 1888, 1766. — [2]) JB. f. 1885, 1346; f. 1886, 1322. — [3]) JB. f. 1886, 15; f. 1887, 1834; ferner diesen JB., S. 703 (Hantzsch u. Herrmann), sowie daselbst, S. 1893 (M. Böniger). — [4]) JB. f. 1885, 1346. — [5]) JB. f. 1872, 539. — [6]) Die Ausbeute an Esteranhydrid betrug 14 g.

$(COOC_2H_5)_3$, welche Verbindung aus Aether oder Alkohol schön weifse, zwischen 75 bis 76° schmelzende Nadeln bildet und sich in kalten, verdünnten Alkalien nicht löst; das *Trioxim* des *Triketohexamethylentricarbonsäure - Aethyläthers*, $C_6(NOH)_3H_3(COOC_2H_5)_3$, erhält man dagegen durch Versetzen einer Lösung des Phloroglucintricarbonsäureäthers in überschüssigem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin [1]). Die sich beim Stehen abscheidende röthlichbraune Krystallmasse wird mit verdünnter Essigsäure behandelt und der röthlichgelbe Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Trioxim scheidet sich daraus in feinen, röthlichen, warzenförmig gruppirten Nädelchen ab, welche sich, ohne zu schmelzen, zwischen 169 bis 171° zersetzen. Der Phloroglucintricarbonsäureäther zeigt demnach *Tautomerie*, dagegen gelang es O. Lehmann, auch bei Aenderung der äufseren Bedingungen, nicht, eine zweite, etwa bei höherer Temperatur beständige Modification zu erhalten; der reine Ester ist stets farblos und seine Lösungen besitzen keine Fluorescenz [2]). Gegen salpetrige Säure verhält er sich indifferent; fügt man zu einer Lösung desselben in Chloroform langsam eine solche von Brom in Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein Niederschlag von *Monobromphloroglucindicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6Br(OH)_3(COOC_2H_5)_2$ [3]). Diese gegen Brom sehr widerstandsfähige Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. — Da Bally beim Chloriren des Phloroglucintricarbonsäureäthers in alkoholischer Lösung oder in Chloroformlösung keine leicht fafsbaren Producte erhielt, wiederholte Er den Versuch — mit etwas besserem Resultat — unter Anwendung einer alkalischen Lösung. Es schied sich ein Oel ab, nach dessem Erscheinen der Chlorstrom wegen der sonst eintretenden Zersetzung bald unterbrochen wurde; bei vorsichtigem Zufügen von Ammoniak, unter guter Kühlung, ging dieses Oel in eine krystallinische

---

[1]) Dieses Verfahren hat sich am besten bewährt. — [2]) Auch der Succinylobernsteinsäure-Aethyläther existirt bekanntlich im Gegensatz zu den meisten seiner Abkömmlinge nur in einer Modification und zwar, wie aus seiner Fluorescenz hervorgeht, als Hexamethylenderivat. — [3]) Das Brom verdrängt also hier eine Carbäthoxylgruppe.

Masse über, welche aus *Trichloracetamid* und feinen, weifsen, zwischen 180 bis 181° schmelzenden Nadeln, dem *Ammoniumsalz einer Säure*, bestand. Der Phloroglucintricarbonsäureäther verhält sich demnach gegen Chlor ähnlich wie das Phloroglucin, welches in wässeriger Lösung bei gleicher Behandlung in Dichloressigsäure gespalten wird [1]).

C. Zatti [2]) hat die Einwirkung des *Essigsäureanhydrids* auf die *α-Indolcarbonsäure* [3]) bei höherer Temperatur genauer studirt. Er erhitzte 1 Thl. der *Säure* mit 10 Thln. des *Anhydrids* sieben Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 220° [4]), destillirte überschüssiges Anhydrid im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbade ab, kochte den Rückstand wiederholt mit viel Wasser aus, neutralisirte die stark nach Indol riechende Lösung mit Natriumcarbonat, filtrirte von dem beim Erkalten entstandenen Niederschlage ab, schüttelte das Filtrat wiederholt mit Aether aus und reinigte das aus letzterem gewonnene Product unter Zuhülfenahme von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Benzol, von welchen Flüssigkeiten es in der Kälte nur wenig gelöst wird. Die so erhaltenen kleinen, weifsen, neutralen Nädelchen schmelzen zwischen 185 bis 188° (187 bis 190° corr.), und haben die Zusammensetzung eines *Acetylindols*, $C_8H_6NCOCH_3$. Die Verbindung wird auch von siedender, concentrirter Kalilauge nicht zersetzt, mit concentrirter Salzsäure gekocht, entwickelt sie *Indol*. Beim Vermischen gesättigter Lösungen von *Pikrinsäure* und *Acetylindol* entsteht eine aus heifsem Benzol umkrystallisirbare, orangegelbe *Pikrinsäureverbindung*, die bei 163° sintert, bei 183° schmilzt und durch Ammoniak schon in der Kälte zerlegt wird. Das *Oxim* dieses *Acetylindols*, $C_8H_6NC(NOH)CH_3$ [5]), krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 147°; die *Hydrazin-*

---

[1]) JB. f. 1870, 840. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 406; Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 221. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2021. — [4]) Die Reaction erfolgt unter Abspaltung von Kohlensäure. — [5]) Darstellbar durch sechsstündiges Kochen von je 3 Thln. *Acetylindol* und salzsaurem *Hydroxylamin* mit 6 Thln. Natriumcarbonat und 70 Thln. Alkohol am Rückflufskühler. Der Alkohol wird theilweise abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt.

verbindung, dargestellt durch Erwärmen von Acetylindol mit (2 Thln.) *salzsaurem Phenylhydrazin* und (5 Thln.) Natriumacetat in wässeriger Lösung, ist eine gelbe, harzige Masse. Es ist noch unentschieden, ob das Acetylindol von Zatti identisch ist mit der nach v. Baeyer [1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Indol entstehenden Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 182 bis 183°; diese sublimirt in abgestumpften Pyramiden, ersteres in Blättchen.

E. Hotter [2]) besprach in einer weiteren ausführlichen Abhandlung die *Phenacetursäure* [3]) und deren Derivate. Durch Abänderung des von Baum zur Darstellung der Hippursäure benutzten Verfahrens [4]) gelang es Ihm, die Ausbeute auf 30 bis 50 Proc. der berechneten Menge zu steigern. Er trug auf —15° abgekühltes *Phenylessigsäurechlorid* (15,5 g) nach und nach in eine gesättigte, stark alkalische, kalte Glycocolllösung, enthaltend 8 g *Glycocoll*, unter stetem Abkühlen mit einer Kältemischung ein, löste das Reactionsgemisch in Natronlauge (16 g NaOH) und verfuhr sodann in der früher beschriebenen Weise [5]). Die Phenacetursäure ist schwer löslich in heifsem Benzol, ziemlich schwer in heifsem Chloroform, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Essigäther; aus letzteren beiden Lösungsmitteln krystallisirt sie in würfelähnlichen Krystallen, die bei 143° schmelzen und sich zwischen 190 bis 200° zersetzten. Dieselben gehören nach F. Stöber [6]) dem rhombischen System an. $\breve{a} : \bar{b} : c = 0,88955 : 1 : 2,3736$. Fundamentalwinkel: $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 79^0 34' 40''$; $(111):(\bar{1}11) = 92^0 1' 57''$. Beobachtete Formen: $P(111)$, $0P(001)$. Die Krystalle sind dicktafelartig nach $0P$ und meistens in der Ebene $0P$ mit einander in paralleler Stellung verwachsen; sie erscheinen dadurch sanduhrförmig. Gemessen wurde: $(111):(11\bar{1}) = 31^0 13'$. Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht parallel $\infty\bar{P}\infty(100)$, eine minder vollkommene parallel $0P(001)$. Die optischen Axen

---

[1]) JB. f. 1879, 474. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 97. — [3]) JB. f. 1879, 978; f. 1883, 1471, 1473; f. 1884, 1505; f. 1885, 1840. — [4]) JB. f. 1885, 1469. — [5]) JB. f. 1887, 2081. — [6]) Von Demselben rühren auch die weiteren nachstehend mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen her.

liegen im brachydiagonalen Hauptschnitt. Die spitze Bisectrix ist die Brachyaxe, die Doppelbrechung also negativ. Aus den wässerigen, sehr stark eingeengten Mutterlaugen der Phenacetursäure gewann Hotter durch Umkrystallisiren der dicken schleimigen Abscheidung — erst aus starkem, dann aus 20 procentigem Alkohol — eine der Hippurylamidoëssigsäure analog zusammengesetzte *Säure*, $[(C_6H_5CH_2CO)NH-CH_2-CO]NHCH_2-COOH = C_{12}H_{14}N_2O_4$. Dieselbe krystallisirt in sehr dünnen, zwischen 173 bis 174° schmelzenden Blättchen, ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Alkalien. — Das *Kupfersalz* der *Phenacetursäure*, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu.H_2O$ [1]), bildet nach Stöber grünlichblaue, monokline Blätter, deren perlmutterartiger Glanz anscheinend durch die Spaltbarkeit bedingt ist; meist zeigt sich eine feine Faserung nach drei unter circa 60° geneigten Richtungen; parallel einer derselben erfolgt die Auslöschung und liegt die Ebene der optischen Axen. Die Bisectrix steht fast senkrecht zum Blättchen. Die Doppelbrechung der Krystalle ist positiv; anscheinend $\varrho < \nu$ bei stark geneigter Dispersion. Das *Bleisalz* krystallisirt in langgestreckten, auch in heifsem Wasser schwer löslichen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen. Das wasserfreie, in kaltem Wasser schwer lösliche *Zinksalz* bildet anscheinend rhombische, wahrscheinlich aber monokline Blättchen. Beobachtet wurde die Combination $0P, +P, -P, \infty P \infty$; die Symmetrieebene halbirt den spitzen Winkel der anscheinend rhombischen Säule. Gemessene Winkel: $(001):(111) = 60$ bis 65° ca., $(001):(\bar{1}11) = 80$ bis 85° ca. Sehr vollkommene Spaltbarkeit ist parallel der Basis und minder vollkommene parallel den Kanten $001:111$, sowie $001:\bar{1}11$ vorhanden. Die optischen Axen liegen im Klinopinakoïd, die Bisectrix c fällt zusammen mit der Normalen des Blättchens. — *Phenacetursäure-Methyläther*, $C_{11}H_{13}NO_3$, aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen,

---

[1]) In Betreff des schon von E. und H. Salkowsky beschriebenen Silber- und Calciumsalzes vgl. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 842.

aus Wasser in sternförmig gruppirten, kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 86,5°, die sich sehr leicht in heifsem Alkohol und Chloroform, leicht in warmem Aether und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Ihr Krystallsystem ist rhombisch: $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8161 : 1 : 0{,}7848$. Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $\infty \bar{P} 2 (120)$; $\infty \breve{P} \infty (010)$; $\breve{P} \infty (011)$; $0 P(001)$. Die Ausbildung der Krystalle ist säulenförmig nach der Verticalaxe, zum Theil tafelartig nach $\infty \breve{P} \infty$. Gemessen wurden die Winkel: $(110) : (\bar{1}10) = 78^{0}\,26'$; $(011) : (010) = 51^{0}\,52'\,26''$; $(010):(110) = 129^{0}\,13'$; $(011):(0\bar{1}1) = 76^{0}\,16'$; $(010):(120) = 31^{0}\,32'$. Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd, $\acute{c}$ die Axe der gröfsten, $\bar{b}$ die der mittleren, $\breve{a}$ diejenige der kleinsten optischen Elasticität. Der schon früher beschriebene *Aethyläther* [1]) gehört ebenfalls dem rhombischen Krystallsystem an und ist isomorph mit dem Methyläther. $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8197 : 1 : 0{,}7783$. Aus Chloroform gewonnene Krystalle zeigten folgende Formen: $\infty P(110)$; $\infty \breve{P} \infty (010)$; $\breve{P} \infty (011)$; $0 P (001)$; an solchen aus Aethylalkohol fehlt das Brachydoma. Die Krystalle sind säulenförmig nach (110), zeigen sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty (010)$, eine weniger vollkommene parallel $\infty P(110)$. Gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 78^{0}\,41'$; $(010):(011) = 52^{0}\,6'$; $(110):(011) = 67^{0}\,7'$; $(010):(110) = 50^{0}\,40'$; $(010):(001) = 90^{0}\,1'$. Die Substanz ist optisch positiv [2]). Der *n-Propyläther*, $C_{13}H_{17}NO_3$, krystallisirt aus Wasser in breiten, rechteckigen Blättern vom Schmelzpunkt 31° und verhält sich gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel wie die beiden anderen beschriebenen Ester. *Phenacetursäureamid*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, erhält man beim Stehenlassen des Methyläthers (1 Thl.) mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak (4 bis 5 Thln.) vom spec. Gewicht 0,884 im verschlossenen Gefäfs und Umkrystallisiren des Productes aus heifsem, stark verdünntem Alkohol in sechsseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln [3]). Die Verbindung schmilzt bei 174°, ist unlöslich in kaltem Aether und Benzol, schwer lös-

---

[1]) JB. f. 1887, 2082. — [2]) Bezüglich der Brechungsexponenten vgl. die Originalabhandlung. — [3]) Bei Anwendung von schwächerem Ammoniak mufs auf 130° erhitzt werden und ist die Ausbeute dann viel geringer.

lich in heifsem Chloroform und Benzol, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; sie bildet anscheinend hexagonale, sechsseitige Blättchen; für zwei diametral gegenüber liegende Winkel fand Stöber je den Werth 121° 18′ ca., daraus für die vier anderen ca. 119° 21′ und $\breve{a} : \bar{b} = 0,5693 : 1$. Die Krystalle sind parallel der Richtung, welche den Winkel von 121° 18′ halbirt, oft gestreckt. Die Substanz ist optisch zweiaxig. Die Trace der optischen Axenebene liegt senkrecht zu der Halbirenden des Winkels von 121° 18′, die Auslöschungsrichtungen senkrecht resp. parallel zu der erwähnten Halbirenden. Beim Kochen einer heifsen, wässerigen Lösung dieses Amids mit aufgeschlämmtem, gelbem Quecksilberoxyd entsteht *Phenaceturamidquecksilber*, $(C_{10}H_{11}N_2O_2)_2Hg$, welches sehr feine, mikroskopische, zu Rosetten vereinigte Blättchen bildet, in kaltem Wasser und siedendem Alkohol schwer, in heifsem Wasser leichter löslich ist. — Durch Eintragen von Phenacetursäure (1 Thl.) in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von (4 Thln.) Salpetersäure (1,33) und concentrirter Schwefelsäure (6 Thln.) stellte Hotter eine *Mononitrophenacetursäure*, $[C_6H_4(NO_2)_{[4]}-CH_{2[1]}CO]NHCH_2-COOH$, dar. Die in üblicher Weise ausgefällte Säure löste Er in Ammoniak, zersetzte die aus der stark eingedampften Lösung gewonnene, feste Masse mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirte die Nitroverbindung aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Die Säure krystallisirt in langen, haarfeinen, zugespitzten Nadeln, die bei 173° schmelzen, sich nicht in siedendem Benzol und Aether, schwer in kochendem Chloroform, leicht in heifsem Wasser und eben solchem Alkohol lösen; das sehr schwer lösliche *Silbersalz*, $C_{10}H_9N_2O_5Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig verwachsenen, nur im trockenen Zustand lichtbeständigen Nadeln. Die langen, feinen, oft zusammengewachsenen Nadeln des in kaltem Wasser schwer löslichen *Zinksalzes* enthalten 2½ Mol. Krystallwasser. — Durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die p-Nitrophenacetursäure in *p-Nitrophenylessigsäure* und *Glycocoll* gespalten, durch Schwefelwasserstoff in Schwefelammoniumlösung [1]) zu *p-Amidophenacetur-*

[1]) Vgl. Schwanert, JB. f. 1859, 321 (Amidohippursäure).

säure, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, reducirt. Diese Amidosäure krystallisirt aus kochendem Weingeist in rhomboïdalen Blättchen, welche sich bei 200° schwärzen und zusammensintern; sie löst sich sehr schwer in heifsem Aether und Chloroform, leicht in heifsem Weingeist und eben solchem Wasser; aus letzterem krystallisirt sie in kleinen, wohl ausgebildeten, dem Doppelspat ähnlichen Formen. — Derselbe versuchte vergeblich, die Phenacetursäure nach den zur Darstellung der Benzoylglycolsäure anwendbaren Methoden [1]) in Phenacetylglycolsäure überzuführen, ebenso erfolglos blieben die Bemühungen, diese und die Phenylacetylmilchsäure durch Einwirkung von *Phenylacetylchlorid* auf *Calciumglycolat* resp. *-lactat* darzustellen — es wurde hierbei stets nur *Phenylessigsäure* erhalten. — Aus einem vorläufigen, physiologischen Versuch schliefst Hotter, dafs die *Phenylessigsäure*, dem menschlichen Organismus als Natriumsalz zugeführt, wahrscheinlich vollständige Oxydation zu *Benzoësäure* und dann Umwandlung in *Hippursäure* erleide.

L. Edeleanu [2]) setzte Seine Mittheilungen [3]) über *Derivate* der *Phenylisobuttersäure* fort [4]). Er erhielt durch langsames Eintragen dieser Säure in 6 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 und Umkrystallisiren des in üblicher Weise abgeschiedenen Rohproductes aus Alkohol, kleine, bei 121° schmelzende Prismen von *p-Mononitrophenylisobuttersäure*, $C_6H_4(NO_2)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$. Die Nitrosäure löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Benzol und leichtem Petroleumäther; ihre *Alkalisalze*, sowie das *Baryum-* und *Strontiumsalz* lösen sich leicht in Wasser, nicht aber das *Silbersalz*. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Säure *p-Mononitrobenzoësäure*. Neben der p-Nitrophenylisobuttersäure tritt, als auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel, *o-Mononitrophenylmethacrylsäure* [5]), auf, deren Salze denen der ersteren Säure gleichen, aber unbeständiger sind; das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende *Silbersalz* zersetzt sich schon bei 100°. — Durch Nitriren von *Phenyliso-*

---

[1]) JB. f. 1851, 456 (Socoloff und Strecker); f. 1854, 470 (Gössmann); vgl. auch die JB. f. 1877, 797 citirte Abhandlung von W. Conrad. — [2]) Chem. Soc. J. 53, 558. — [3]) JB. f. 1887, 2075. — [4]) JB. f. 1880, 885. — [5]) JB. f. 1887, 2077.

buttersäure-Methyläther, Siedepunkt 232°, mit rauchender Salpetersäure (1,54), Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren aus Aether erhält man lange, bei 76° schmelzende, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen von *o-p-Dinitrophenylisobuttersäure-Methyläther*, $C_6H_3(NO_{2[2]}, NO_{2[4]})-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$, und daraus bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser die zugehörige *Säure*; dieselbe krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 89°, die sich in den meist angewandten Flüssigkeiten sehr leicht lösen und bei gemäfsigter Reduction mit Schwefelammonium in *o-Mononitro-p-monoamidophenylisobuttersäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_4$ — aus heifsem Wasser hellrothe, bei 138° schmelzende Blättchen —, bei zweistündigem Kochen mit genanntem Reagens aber in *p-Monoamidomethylhydrocarbostyril*: $C_6H_3(NH_2)_{[4]}[-CH_2-CH(CH_3)-CO-NH_{[2]}]$, übergehen. Letztere Verbindung krystallisirt aus Wasser in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 216°, löst sich nicht in Ammoniak und nur sehr schwer in Alkohol und leichtem Petroleumäther. — Die oben beschriebene *o-p-Dinitrophenylisobuttersäure* entsteht auch beim Erhitzen von *p-Mononitrophenylisobuttersäure* mit rauchender Salpetersäure.

A. Körner[1]) erhielt durch Einwirkung von *Brom* auf in Schwefelkohlenstoff gelöste *α-Methylzimmtsäure*[2]) eine bei 137° schmelzende *Phenyldibromisobuttersäure*, $C_6H_5-CHBr-C(CH_3)Br-COOH$, und aus dieser bei schwachem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine aus heifsem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirende *Monobromphenylcrotonsäure*, $C_6H_5CBr=C(CH_3)-COOH$, vom Schmelzpunkt 124°, beim Kochen mit Wasser dagegen eine *Phenylbromoxyisobuttersäure* vom Schmelzpunkt 148°. Die Ausbeute an diesen Säuren ist sehr gering, da in beiden Fällen als Hauptproduct *Phenylmonobrompropylen*, C_9H_9Br, eine farblose, angenehm riechende, bei 226° nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit entsteht, welche durch Erhitzen mit alkoholischem

---

[1]) Ber. 1888, 276. — [2]) Die nach Edeleano, JB. f. 1887, 2075, dargestellte Säure schmolz bei 78°; vgl. auch JB. f. 1887, 2072; nur einmal wurde durch Destillation öliger Nebenproducte eine etwas höher schmelzende Säure gewonnen.

Kali in *Phenylallylen*, $C_6H_5C{\equiv}C(CH_3)$, übergeführt wird. Letzteres, eine schwach gelbliche, unangenehm riechende Verbindung vom Siedepunkt 185°, liefert mit Brom ein flüssiges, bei ca. 250 bis 255° unter starker Zersetzung siedendes *Dibromid* und ein festes, aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirendes *Tetrabromid* vom Schmelzpunkt 75°. Das *Phenylallylen* verbindet sich mit Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung sehr langsam zu einer amorphen, weifsen *Doppelverbindung*, $2\,C_9H_8 . 3\,HgO . 3\,HgCl_2$, die beim Erhitzen mit Salzsäure in ein Additionsproduct des Phenylallylens mit Wasser: *Phenyläthylketon*, $C_6H_5COC_2H_5$, übergeht, somit der von Kutscheroff[1]) dargestellten Allylenverbindung in ihrem Verhalten ähnlich ist.

Nach E. Goller[2]) gehören die Krystalle der von H. Obermüller dargestellten *Phenyldioxybuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_4$ [3]), dem monosymmetrischen System an; $a : b : c = 1{,}5369 : 1 : 1{,}7226$, $\beta = 79^\circ 36'$. Beobachtet wurden die Formen: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $+P(11\bar{1})$, $-P(111)$, $P\infty(011)$, $\infty P\infty(100)$; letztere Fläche ist immer sehr klein. Gemessen wurden die Winkel: $(001):(110) = 84^\circ 21'$; $(001):(011) = 59^\circ 27'$; $(110):(1\bar{1}0) = 66^\circ 7'$; $(001):(\bar{1}11) = 68^\circ 8'$; $(110):(11\bar{1}) = 27^\circ 28'$; $(001):(100) = 79^\circ 25'$; $(110):(011) = 39^\circ 18'$; $(001):(111) = 59^\circ 39'$. Die Krystalle zeigen vollkommene Spaltbarkeit parallel der Basis; die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; auf der Basis läfst sich der Austritt einer Axe beobachten, auf einem nach dem Klinopinakoïd geschliffenen Blättchen eine Auslöschungsschiefe von $30^1/_2{}^\circ$ gegen die c-Axe im stumpfen Winkel β.

M. Conrad und L. Limpach[4]) setzten Ihre[5]) Untersuchungen über *Phenylamidocrotonsäureester* fort. Sie liefsen das bei 24° schmelzende *Tetramethylamidobenzol*[6]), welchem auch

[1]) JB. f. 1884, 518. — [2]) Zeitschr. Kryst. 15, 39. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1710 (Säuren der Fettreihe). — [4]) Ber. 1888, 1655. — [5]) JB. f. 1887, 1046; dieser JB., S. 1200. — [6]) JB. f. 1884, 721, 729; f. 1885, 906; nach A. W. Hofmann schmilzt diese in Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., Bd. II, S. 373 als *Isoduridin* beschriebene Base bei 14°; Conrad und Limpach fanden, dafs bei der Darstellung aus salzsaurem Pseudocumidin und Methylalkohol eine Temperatur von 230 bis 240° genügt.

nach den von Limpach [1]) für die Kernmethylirung aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten die Formel $C_6H(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{4[2,3,4,6]}$ zukommt, einen bis zwei Tage lang mit der äquivalenten Menge *Acetessigäther* stehen, trennten das gebildete Wasser von der öligen Schicht und krystallisirten die nach dem Erstarren der letzteren gewonnene, feste weifse Masse aus Alkohol um, wodurch sie grofse, weifse, bei 101° schmelzende Prismen von *Tetramethylphenylamidocrotonsäure-Aethyläther* erhielten. Diese Verbindung erhitzten Sie einige Minuten auf 280 bis 285°, verseiften den Rückstand durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, verdampften den Alkohol, behandelten das Zurückgebliebene mit Aether und säuerten die wässerige Lösung des Kaliumsalzes an. Die so erhaltene *Tetramethylphenyllutidonmonocarbonsäure* löst sich leicht in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 145°. Sie schliefsen aus der Entstehung dieser Säure, dafs sich der Tetramethylphenylamidocrotonsäure-Aethyläther im Sinne der Gleichung $2CH_3-C[NHC_6H(CH_3)_4]=CH-COOC_2H_5 = C_6H(CH_3)_4N=[-C(CH_3)=CH-CO-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-] + NH_2C_6H(CH_3)_4 + C_2H_5OH$ condensire, und erblicken in dem Verlauf der Reaction einen Beweis für Ihre Ansicht, dafs aus Estern, bei welchen wegen des Fehlens von Wasserstoffatomen in der o-Stellung die Bildung von Oxychinolinkörpern nicht möglich ist, *Lutidonmonocarbonsäuren* gebildet werden.

Ch. M. Stuart [2]) setzte Seine Untersuchungen [3]) über *Abkömmlinge* der *Benzalmalonsäure* fort. Diese wurden durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Theile *substituirter Benzaldehyde* und *Malonsäure* mit dem halben Gewicht Eisessig auf 100° dargestellt und durch Auswaschen mit Eisessig, Wasser und Chloroform gereinigt. Zur Gewinnung des *o-Monochlor-* und *o-Monojodbenzaldehyds* (Schmelzpunkt 37°) empfiehlt Er, von der *o-Mononitro-* resp. *o-Monoamidozimmtsäure* auszugehen, diese im Wege der Diazoreaction in *o-Monochlor-* resp. *-jodzimmtsäure* überzuführen

---

[1]) Dieser JB., S. 1059. — [2]) Chem. Soc. J. 53, 140. — [3]) JB. f. 1885, 1536; f. 1886, 1476.

und letztere Säure nach dem von Einhorn[1]) angegebenen Verfahren zu oxydiren; zur Darstellung des *o-Monobrombenzaldehyds* vom Schmelzpunkt 21 bis 22° und Siedepunkt ca. 230°, hält Er es für zweckmäfsiger, den *o-Mononitrobenzaldehyd*[2]) in das Amidoderivat umzuwandeln und die Amidogruppe mittelst der Sandmeyer'schen Kupferbromürmethode[3]) durch Brom zu ersetzen. Die *o-Monochlor-*, *-Monobrom-*, *-Monojod-* und *o-Methoxybenzalmalonsäuren* schmelzen, indem sie unter Entwickelung von Kohlensäure in die entsprechenden substituirten *Zimmtsäuren* übergehen, bei 192, 198, 204° resp. 178°. Chlorcalcium bewirkt nur in der (mit Ammoniak neutralisirten) Lösung der o-Monobrombenzalmalonsäure, Chlorbaryum dagegen auch in denen der übrigen Säuren eine Fällung. Die beschriebenen Benzalmalonsäuren zerfallen beim Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichungen: I. $C_6H_4X{-}CH{=}C(COOH)_2 + H_2O = C_6H_4X{-}CHO + CH_2(COOH)_2$; II. $C_6H_4X{-}CH{=}C(COOH)_2 = C_6H_4X{-}CH{=}CH{-}COOH + CO_2$, und zwar werden (im Mittel) zersetzt[4]):

Von 100 Thln.	durch einstündiges Kochen			durch 1/4 stündiges Kochen		
	nach I.	nach II.	im Ganzen	nach I.	nach II.	im Ganzen
o-Monochlorbenzalmalonsäure	64,76	9,02	73,78	30,80	3,41	34,21
o-Monobrombenzalmalonsäure	66,80	10,40	77,20	32,65	3,03	35,68
o-Monojodbenzalmalonsäure .	66,65	9,59	76,24	32,45	3,25	35,70
o-Methoxybenzalmalonsäure .	77,25	8,71	85,96	44,95	2,38	47,33

Fügt man zu einer heifsen, mit Ammoniak gesättigten Lösung von (10 Thln.) krystallisirtem Eisenvitriol eine solche von *o-Mononitrobenzalmalonsäure*[5]) in Ammoniak, säuert das Filtrat an und

---

[1]) JB. f. 1884, 1038. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 467; der Aldehyd wird mittelst Wasserdampf abdestillirt. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1537; f. 1886, 1477. Man beachte den geringeren schützenden Einflufs, welchen die Halogenatome der ebenfalls in o-Stellung befindlichen Nitrogruppe gegenüber bei der Zersetzung durch Wasser ausüben. — [5]) l. c.

krystallisirt den in Wasser, Aether und Alkohol unlöslichen Niederschlag aus Eisessig um, so erhält man kleine, oberhalb 320° schmelzende Nadeln der von Friedländer und Göhring[1]) beschriebenen *β-Carbostyrilcarbonsäure*, welcher Stuart[2]), entgegen der Ansicht genannter Forscher, die Formel C_6H_4[–NH –CO–C(COOH)=CH–] beilegt.

E. Ehrlich und R. Benedikt[3]) machten, im Hinblick auf eine dasselbe Arbeitsgebiet berührende Abhandlung von R. Henriques[4]), Mittheilungen über die *Oxydation des β-Naphtols zu o-Zimmtcarbonsäure.* Zur Gewinnung dieser schon bekannten, noch sämmtliche Kohlenstoffatome des Naphtalinkerns enthaltenden, Säure aus dem Naphtol fanden Sie folgendes Verfahren am geeignetsten: Man läfst zu einer Auflösung von 30 g *β-Naphtol* und 30 g Kalihydrat in 1 Liter Wasser eine solche von 50 g Kaliumpermanganat in derselben Menge Wassers anfangs tropfenweise, dann in sehr dünnem Strahle, aber immer noch sehr vorsichtig, unter beständigem Umrühren, fliefsen, filtrirt nach kurzem Stehen ab, versetzt das dunkel gefärbte Filtrat so lange mit verdünnter Schwefelsäure, als noch violette oder rothe Flocken ausfallen, sammelt den Niederschlag (A), schüttelt das hierauf mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Filtrat mit Aether, destillirt die ätherischen Auszüge so weit ab, bis sich ein weifser, pulveriger Niederschlag zeigt, läfst den gröfsten Theil des noch vorhandenen Aethers in einer Schale verdunsten, entzieht dem Rückstande das unverändert gebliebene *β*-Naphtol mit wasserfreiem Benzol, filtrirt, wäscht mit kaltem Benzol nach und krystallisirt die hinterbleibende, im Sinne der Gleichung $C_{10}H_7OH + O_3 = C_6H_4{=}(COOH_{[1]}, CH_{[2]}{=}CH{-}COOH)$ entstandene Säure mehrmals aus sehr verdünntem Weingeist um. Die auf diese Weise gereinigte *o-Zimmtcarbonsäure* stellt ein fast weifses, krystallinisches Pulver vor, welches sich in Benzol und Chloroform fast nicht, in kochendem Wasser, sowie in Aether nur sehr

[1]) JB. f. 1884, 1038. — [2]) Nach Stuart bildet die Verbindung goldgelbe (golden) Nadeln, was Friedländer und Göhring nicht erwähnen; vielleicht ist golden hier in der Bedeutung glänzend gebraucht. — [3]) Monatsh. Chem. 9, 527; Wien. Akad. Ber. (IIb.) 97, 486. — [4]) S. 1476 ff.

schwer löst und aus letzterem Lösungsmittel in mikroskopischen, gekrümmten Nadeln krystallisirt. Die Verbindung schmilzt constant bei 183 bis 184° [nach Gabriel und Michael[1]), welche dieselbe schon früher aus Phtalylessigsäure dargestellt haben, bei 173 bis 175°] und besitzt im Uebrigen alle von genannten Forschern angegebenen Eigenschaften. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein zwischen 147 bis 150° schmelzender, in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht löslicher Körper erhalten, der sich identisch erwies mit dem ebenfalls schon von Gabriel und Michael (l. c.) beobachteten inneren *Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure* (Schmelzpunkt 150°). Geringe Mengen dieser einbasischen Säure, $C_6H_4{=}[-CH(CH_2COOH)-O-CO-]$, bilden sich auch schon bei der Oxydation des β-Naphtols und wurden in den Mutterlaugen der o-Zimmtcarbonsäure nachgewiesen. Das *Silbersalz* der ersteren Säure, $C_{10}H_7AgO_4$, krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden, biegsamen Nadeln. Behandelt man den oben erwähnten Niederschlag A, dessen Farbe und Zusammensetzung von den bei der Oxydation obwaltenden Bedingungen abhängig ist, nach dem Trocknen mit kochendem Benzol, durch welches β-Naphtol und schmierige Nebenproducte entfernt werden, so hinterbleibt ein dunkelvioletter, in Alkohol und Eisessig leicht löslicher *Farbstoff* — etwa 10 Proc. vom Gewicht des verarbeiteten Naphtols. Derselbe kann aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden; seine anfangs blaugrüne Lösung in Kalilauge wird nach und nach mifsfarbig.

C. Krohn[2]) verfährt zur Darstellung von *Oxy-β-isodurylsäure*, $C_6H(CH_3)_{3[1,3,4]}OH_{[6]}COOH_{[5]}$, derart, dafs Er eine wässerige Lösung von *schwefelsaurem Diazo-ψ-cumol* zwei bis drei Tage an einem mäfsig warmen Orte stehen läfst, das in langen, durch anhaftende Nitroverbindungen gelb gefärbten Nadeln abgeschiedene *ψ-Cumenol* in Alkohol löst, die Lösung mit wenig concentrirter Salzsäure ansäuert, zur Entfärbung mit etwas Zinkstaub kocht, nach dem Filtriren bis zur beginnenden Trübung mit heifsem Wasser versetzt und das ψ-Cumenol durch Destillation

[1]) JB. f. 1877, 662. — [2]) Ber. 1888, 884.

reinigt. Das *Natriumsalz* desselben, eine weifse, krystallinische, selbst bei 210° noch hartnäckig Wasser zurückhaltende Masse, erhitzt Er mit überschüssiger, flüssiger Kohlensäure auf 170 bis 180° und fällt die entstandene Oxy-β-isodurylsäure aus ihrer Alkalilösung aus. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in bei 181° schmelzenden Nadeln und zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und ψ-Cumenol. In den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie ziemlich schwer, in Aether jedoch ziemlich leicht löslich. Das *Ammonium-*, *Kalium-* und *Natriumsalz* bilden kleine Nadeln, die *Schwermetallsalze* sind amorph und unlöslich; das *Calciumsalz* krystallisirt in kleinen Warzen. Die Lösung ihres Ammoniumsalzes wird durch Eisenchlorid blau, nach einiger Zeit schmutzig blaugrün, die alkoholische Lösung der Säure durch ersteres Reagens dauernd blau gefärbt. Die Säure ist isomer mit der von Jacobsen und Schnapauff[1]) dargestellten, unzersetzt sublimirbaren *Oxydurylsäure*. — Beim Eintragen feingepulverter *Oxy-β-isodurylsäure* in ein Gemisch gleicher Theile Eisessig und concentrirter Salpetersäure entsteht der von Auwers[2]) beschriebene, in Alkalien mit rother Farbe lösliche *m-Mononitro-ψ-cumenol-Salpetersäureäther*, $C_6H(CH_3)_{3[1,3,4]}NO_{2[2]}ONO_{2[6]}$, der mit Ammoniak in *Dinitro-ψ-cumenol*[3]) übergeht. Wird die Lösung der Oxy-β-isodurylsäure in concentrirter Schwefelsäure auf 50 bis 70° erwärmt, so bildet sich unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure die von Reuter[4]) beschriebene, wenig beständige *ψ-Cumenolmonosulfosäure*.

G. Ciamician und G. Magnanini[5]) fanden, dafs das Verfahren, welches zur Einführung der Carboxylgruppe in das Pyrrol und in die c-Methylpyrrole dient, auch bei den *Indolen* brauchbar ist, dafs es bei letzteren aber schon genügt, das Gemenge derselben mit der entsprechenden Menge metallischen

---

[1]) JB. f. 1885, 687. — [2]) JB. f. 1884, 1008. — [3]) Daselbst, S. 1009; nach Krohn ist die Umlagerung des nitro-ψ-cumenylsalpetersauren Ammoniaks in Dinitrocumenol ähnlich zu deuten, wie die Bildung des salicylsauren Natriums aus phenylkohlensaurem Natrium bei höherer Temperatur. — [4]) JB. f. 1878, 583. — [5]) Ber. 1888, 671, 1925; Gazz. chim. ital. 18, 59, 380.

Natriums im Kohlensäurestrom zu erhitzen [1]). Wegen der Schwierigkeit, gröſsere Mengen von Indol zu beschaffen, haben Sie Ihre Untersuchungen auf die leicht zugänglichen Methylindole, das Methylketol und Skatol, beschränkt. Zur Darstellung von *α-Methyl-β-indolcarbonsäure* (*Methylketolcarbonsäure*), C_6H_4 =[–C(COOH)=, –NH–]≡C(CH_3), erhitzten Sie ein Gemenge von 10 g *Methylketol* [2]) und 3,6 g metallischem Natrium in einer kleinen, nach aufwärts gerichteten Retorte im Metallbade vier bis fünf Stunden lang auf 230 bis 240° (zuletzt auf 300°), während Sie einen langsamen Kohlensäurestrom durch die geschmolzene Masse leiteten. Nach dem Erkalten behandelten Sie das erstarrte Product, behufs Beseitigung des noch vorhandenen metallischen Natriums, mit Alkohol, dann mit Wasser, trieben vorhandenes Methylketol mittelst Wasserdampf ab und schüttelten den angesäuerten Rückstand wiederholt mit Aether aus. Die rohe Säure (3 g) wird zunächst mehrmals aus heiſsem Aceton umkrystallisirt, aus dem sie in weiſsen, Krystallaceton enthaltenden Blättchen oder Täfelchen erscheint, die bei 100° acetonfrei und gleichzeitig schwach rosenroth werden; man nimmt sie in heiſsem, mit Essigäther versetztem Benzol auf, fällt die durch Schütteln mit Thierkohle entfärbte, entsprechend eingeengte Lösung mit Petroläther und krystallisirt die Säure schlieſslich wiederholt aus wenig siedendem Essigäther um. Diese Methylketolcarbonsäure, $C_{10}H_9NO_2$, ein weiſses, krystallinisches Pulver, hat keinen constanten Schmelzpunkt [3]), löst sich sehr wenig in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton, fast nicht in Petroleumäther; sie zerfällt zwischen 170 bis 172°, theilweise auch schon beim Kochen ihrer wässerigen, und ungleich rascher der ammoniakalischen Lösung, in *Methylketol* und Kohlensäure; aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes fällt Silbernitrat das weiſse, krystallinische *Silbersalz*, $C_{10}H_8NO_2Ag$, Kupfervitriol einen apfelgrünen, Quecksilberchlorid einen weiſsen Niederschlag; Eisen-

[1]) Die Versuche, mittelst kohlensaurem Ammon zu den Carbonsäuren zu gelangen, blieben erfolglos. — [2]) JB. f. 1886, 1133, 1137, 1140. — [3]) Derselbe schwankt mit der Art des Erhitzens.

chlorid bewirkt in der verdünnten, wässerigen Säurelösung zunächst eine braune Färbung, dann eine eben solche Fällung [1]). — Zur Gewinnung der *β-Methyl-α-indolcarbonsäure* (*Skatolcarbonsäure*), $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv C(COOH)$, aus *Skatol* [2]), nach dem oben für die Methylketolcarbonsäure angegebenen Verfahren, verwendet man zu jeder Operation zweckmäfsig 3 g [3]) Skatol und 1 g metallisches Natrium. Die rohe Säure wird unter Anwendung von Thierkohle aus siedendem, verdünnten Weingeist umkrystallisirt [4]), wieder in heifsem Benzol gelöst, die Lösung abermals mit Thierkohle behandelt, eingeengt, mit Petroläther gefällt und die Säure schliefslich aus heifsem Benzol und Petroläther umkrystallisirt. Die β-Methyl-α-indolcarbonsäure ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich und beständiger als die Methylketolcarbonsäure; sie ist trotz des etwas höheren Schmelzpunktes (s. u.) identisch mit der Skatolcarbonsäure von Wislicenus und Arnold [5]) und giebt, wie diese, nicht die Reactionen der von E. und H. Salkowski [6]) aus dem Darminhalt dargestellten Skatolcarbonsäure mit salpetriger Säure und Chlorkalk, die Reaction mit Eisenchlorid und Salzsäure nur ungleich schwerer. Die Unterschiede in dem Verhalten beider Methylindolcarbonsäuren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

---

[1]) In concentrirten Lösungen entsteht der Niederschlag sofort. — [2]) JB. f. 1886, 1134, 1143. — [3]) In der einen Abhandlung, Gazz. chim. ital. 18, 383, steht, wohl irrthümlich, 8 g Skatol. — [4]) Die Ausbeute betrug aus 12 g Skatol, von dem 7,5 g zurückgewonnen wurden, 3 g einer stark gefärbten Säure. — [5]) JB. f. 1887, 1729. — [6]) JB. f. 1880, 1035; f. 1884, 1414.

	α-Methyl-β-indolcarbonsäure (Methylketolcarbonsäure)	β-Methyl-α-indolcarbonsäure (Skatolcarbonsäure)
Schmelzpunkt	Zersetzt sich gegen 170 bis 172° in Methylketol und Kohlensäure	Schmilzt unter Zersetzung bei 165 bis 167° (164 bis 165° nach Wislicenus und Arnold)
Verh. gegen Schwefelsäure	Giebt keine Färbung	Giebt beim Erwärmen eine intensiv purpurrothe Lösung
	Die ammoniakalische Lösung giebt beim Kochen Methylketol	Zerfällt nicht beim Kochen in ammoniakalischer Lösung

Dieselben[1]) haben auch das *Acetylskatol*, einen aus siedendem Wasser in langen, feinen, zwischen 147 bis 148° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper, dargestellt, der nur in geringer Menge beim Kochen von *Skatol* mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht, aus *Skatol*, Acetylchlorid und Chlorzink dagegen sehr leicht gewonnen werden kann. — Im Zusammenhang mit den besprochenen Versuchen haben Sie ferner die Oxydation des *Acetylmethylketols*[2]) mit Kaliumpermanganat ausgeführt und erhielten dabei, wie Jackson[3]) aus dem Methylketol, die *Acetyl-o-amidobenzoësäure*. Günstigere Resultate lieferte die Oxydation mit schmelzendem Kali; zwar wird auch hier die Acetylgruppe abgespalten, der Indolring bleibt jedoch erhalten und es bildet sich die *α-Indolcarbonsäure*. Diese Beobachtung gab Veranlassung, auch das *Methylketol* selbst und das Skatol in gleicher Weise zu oxydiren, wodurch Sie zur *α-* und *β-Indolcarbonsäure* gelangten. — G. Ciamician und C. Zatti[4]) haben das zur Gewinnung dieser Säuren geeignete Verfahren ausführlicher beschrieben. Zur Darstellung der *α-Indolcarbonsäure*, $C_6H_4{=}[-CH{=},-NH-]{\equiv}C(COOH)$,

[1]) In den früher citirten Abhandlungen, Ber. 1888, 671; Gazz. chim. ital. 18, 59. — [2]) JB. f. 1887, 1231. — [3]) JB. f. 1881, 500. — [4]) Ber. 1888, 1929; Gazz. chim. ital. 18, 386.

schmilzt man jedesmal 5 bis 10 g Methylketol [1]) in einer Silberschale mit der 10- bis 15fachen Menge vorher sorgfältigst entwässerten Aetzkali's, indem man die Schale anfangs mit einem Wasser enthaltenden Uhrglase bedeckt. Wenn sich die allmählich entstehende, schwarze, ölige Masse (Kaliumverbindung?) unter Aufschäumen in dem überschüssigen Kali zu lösen beginnt, befördert man die Oxydation durch Umrühren der Schmelze in der jetzt unbedeckten Schale, bis die Masse fast gleichmäſsig geworden ist. Die von mehreren derartigen Operationen stammenden Producte werden nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die alkalische, zuweilen unverändertes Methylketol abscheidende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt, eingeengt, nochmals filtrirt und schlieſslich mit verdünnter Schwefelsäure gefällt [2]). Die Rohsäure kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle, oder vortheilhafter durch Lösen in heiſsem Benzol, Schütteln mit Thierkohle, Fällen des eingeengten Filtrates mit Petroläther und schlieſslich abwechselndes Krystallisiren aus siedendem Wasser und Benzol gereinigt werden. Die fast weiſse Säure schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 203 bis 204° zu einer gelben Flüssigkeit, giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine violettrothbraune Färbung, ihre kaltgesättigte, wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine braune Fällung, mit Bleizucker einen nicht sehr reichlichen Niederschlag; Kupferacetat bewirkt in der neutralen Lösung des Ammonsalzes eine apfelgrüne Fällung. Der *Methyläther*, $C_9H_6(CH_3)NO_2$, kann sowohl aus dem *Silbersalz*, $C_9H_6NO_2Ag$, durch Erhitzen mit *Jodmethyl* auf 100°, als auch nach dem Salzsäureverfahren dargestellt, sowie durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und aus Benzol gereinigt werden; er bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 151 bis 152°. Diese α-Indolcarbonsäure ist die der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure [3]) entsprechende Carbonsäure der Indolreihe und

---

[1]) JB. f. 1886, 1133, 1137, 1140. — [2]) Die in der sauren Flüssigkeit in beträchtlicher Menge noch gelöst bleibende Säure gewinnt man daraus durch Eindampfen und Ausziehen mit Aether. — [3]) JB. f. 1884, 620 (Ciamician und Silber).

kann auf folgende Weise in ein *Iminanhydrid*, welches dem Pyrocoll[1]) entspricht, übergeführt werden: Man kocht 3 g der *Säure* mit 15 g *Essigsäureanhydrid* eine viertel Stunde lang am Rückflufskühler, destillirt das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume ab und erhitzt den Rückstand im Oelbade; bei etwa 190° erstarrt derselbe unter stürmischem Aufkochen zu einer braunen Krystallmasse; man laugt diese mit siedendem Eisessig aus, kocht sie nochmals mit solchem und sublimirt das zurückbleibende Product wiederholt zwischen Uhrgläsern[2]). Die prächtigen, gelben, seideglänzenden Nadeln dieses *Iminanhydrids* der *Indolcarbonsäure*, C_9H_5NO[3]), schmelzen bei etwa 312 bis 315°, sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, werden selbst durch längeres Kochen mit starker Kalilauge kaum angegriffen, lösen sich aber leicht in alkoholischem Kali; beim Ansäuern der verdünnten Lösung scheidet sich wieder α-Indolcarbonsäure ab. — Beim Erhitzen der *α-Indolcarbonsäure* mit Essigsäureanhydrid auf 220° unter Druck entsteht neben reichlicher Kohlensäureentwickelung ein in Nadeln krystallisirender *neutraler Körper*[4]). — Die *β-Indolcarbonsäure* wird aus dem *Skatol* in ähnlicher Weise dargestellt, wie die α-Indolcarbonsäure aus dem Methylketol; zweckmäfsig verwendet man jedesmal 3 bis 5 g und die zehnfache Menge Aetzkali[5]). Das beim Lösen der erkalteten Schmelze hinterbleibende Skatol ($^1/_5$) wird mit Wasserdampf übergetrieben, die alkalische Flüssigkeit angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der daraus hinterbleibende, ölige, heftig nach Indol riechende, allmählich erstarrende Rückstand in der Wärme mit Natriumcarbonat gelöst[6]), das Filtrat

---

1) JB. f. 1883, 659; f. 1884, 622. — 2) Aus 12 g Indolcarbonsäure wurden 3,7 g Rohanhydrid erhalten. Die essigsauren Mutterlaugen enthalten neben unveränderter Säure (4 g) eine durch Wasser fällbare, grünlichschwarze, amorphe Substanz, die, im Röhrchen erhitzt, weitere Mengen des Anhydrids lieferte. — 3) Die Constitution entspricht einer der Formeln $C_8H_5[=N-, -CO-]$ oder $C_8H_5\begin{matrix}\diagup N-CO \diagdown \\ \diagdown CO-N \diagup\end{matrix}C_8H_5$. — 4) Vgl. diesen JB., S. 2006 (C. Zatti). — 5) Das Ende der Reaction ist schwieriger zu erkennen, als beim Methylketol; das Schmelzen wird im bedeckten Silbertiegel vorgenommen. — 6) Zur Abscheidung geringer Harzmengen.

nach dem Ansäuern mit Aether erschöpft, das Rohproduct in viel warmem Essigäther gelöst, mit Knochenkohle entfärbt, durch Petroläther gefällt und wiederholt in dieser Weise behandelt. Die neue Säure löst sich in Benzol und auch in heifsem Wasser nur schwer, leichter in Aether und Alkohol; sie ist viel unbeständiger als die α-Indolcarbonsäure und zerfällt, rasch erhitzt, in *Indol* neben Kohlensäure; beim Kochen ihrer wässerigen Lösung macht sich starker Indolgeruch bemerkbar und die Dämpfe röthen deutlich einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan (in ammoniakalischer Lösung tritt die Zersetzung nicht leichter ein); mit *Isatin* und Schwefelsäure giebt die β-Indolcarbonsäure eine violettbraune Lösung. Die Lösung des Ammonsalzes liefert mit Bleizucker eine weifse, mit Eisenchlorid eine braune, mit Kupferacetat eine hellgrüne, im Ueberschufs lösliche Fällung; das *Silbersalz*, $C_9H_6NO_2Ag$, ist ein weifser Niederschlag. — In den von der ersten Reinigung der β-Indolcarbonsäure herrührenden Essigäther- und Petroläther-Mutterlaugen fanden Ciamician und Zatti auch die α-Indolcarbonsäure auf; aufser dieser entsteht bei der Oxydation des Skatols Indol, sowie ein in siedendem Wasser unlöslicher, mit Wasserdämpfen flüchtiger, nicht näher untersuchter Körper. Die wichtigsten Eigenschaften der beiden isomeren Indolcarbonsäuren sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

	α-Indolcarbonsäure	β-Indolcarbonsäure
Schmelzpunkt	Schmilzt bei 203 bis 204° zu einer gelben Flüssigkeit unter kaum bemerkbarer Gasentwickelung.	Zerfällt gegen 214° in Kohlensäure und Indol. Sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen in Nadeln.
Pikrinsäure	Giebt in ätherischer oder alkoholischer Lösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat.	Giebt unter gleichen Bedingungen keine Pikrinsäureverbindung.
Bleizucker	Giebt in wässeriger Lösung eine weifse Fällung.	Fällt die kalt gesättigte, wässerige Säurelösung nicht.
	Scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in langen Nadeln ab.	Krystallisirt aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich, in farblosen Blättchen.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dafs Indol- und Pyrrolkörper in fraglichen Reactionen übereinstimmen, und dafs die β-Carbonsäuren der Indolreihe unbeständiger sind, wie die α-Derivate.

C. C. Stuhlmann [1]) hat die Ergebnisse Seiner krystallographischen Untersuchung der *Chinolin-γ-carbonsäure* (Cinchoninsäure), $C_9H_6NCOOH.2H_2O$ [2]), nunmehr auch an anderer Stelle mitgetheilt und aufserdem einige neue Körper beschrieben [3]). Die gelblichen, an der Luft bald trübe werdenden Krystalle der *Chloroformverbindung der Benzylcinchoxinsäure*, $[C_{10}H_6(C_7H_7)O_2N]_2O.2CHCl_3$ [4]), gehören dem monosymmetrischen System an. $a:b:c = 1{,}5993:1:?$; $\beta = 111^0 7'$. Beobachtet wurden die Formen: $0P(001)$, $\infty P(110)$. Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 112^0 19'$; $(110):(001) = 78^0 26'$. — Das Axenverhältnifs des ebenfalls monosymmetrischen *Chinolinbenzylbetaïns*, $C_9H_6NCO_2C_7H_7.3H_2O$ [5]), ist $0{,}9185:1:1{,}3413$; $\beta = 95^0 41'$. Die beobachteten Formen sind: $0P(001)$, $-P(111)$, $+P(11\bar{1})$. Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 71^0 38'$; $(111):(001) = 59^0 53'$; $(111):(\bar{1}11) = 82^0 24'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 76^0 47'$; $(\bar{1}11):(001) = 66^0 48'$. Die aus Wasser krystallisirten, grofsen, hellgelben, dünnen Blättchen sind auf der Basis parallel der kurzen Diagonale stark gestreift. — Auch das *salzsaure* (und bromwasserstoffsaure) *Dimethylphenylbetaïn*, $CH_2N(CH_3)_2C_6H_5CO_2.HCl$ [6]), krystallisirt monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}6415:1:0{,}9584$; $\beta = 98^0 13'$. Beobachtete Formen: $\infty P\infty(100)$, $0P(001)$, $+P\infty(10\bar{1})$, $P\infty(011)$, $\infty P(110)$. Winkel: $(100):(001) = 81^0 47'$; $(100):(10\bar{1}) = 65^0 57'$; $(100):(110) = 58^0 23'$; $(100):(011) = 83^0 56'$; $(001):(011) = 43^0 29'$; $(110):(011) = 50^0 19'$; $(110):(01\bar{1}) = 58^0 4'$; $(110):(10\bar{1}) = 77^0 41'$; $(110):(001) = 85^0 43'$; $(10\bar{1}):(011) = 127^0 51'$. Die farblosen, entweder tafelförmig nach der Basis oder langsäulenförmig nach der b-Axe ausgebildeten Krystalle sind nach (100) sehr vollkommen spaltbar. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene, die Bisectrix nahezu senkrecht

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 14, 159. — [2]) JB. f. 1887, 2086; vgl. auch die Inaugural-Dissertation von M. Kickelhayn, Freiburg 1887. — [3]) Zeitschr. Kryst. 14, 160, 162. — [4]) In erwähnter Dissertation. — [5]) Daselbst. — [6]) Vgl. Bertrandt, Inaugural-Dissertation, Freiburg 1888.

zur Fläche (100), $\varrho < \nu$. In Olivenöl wurde beobachtet: $2 H_a = 79^0 10'$ Li, $79^0 19'$ Na und $79^0 40'$ Tl. Bei dem *bromwasserstoffsauren Salz* ist $a:b:c = 0{,}6665:1:0{,}3233$; $\beta = 96^0 45'$. Beobachtete Formen: $0P(001)$, $\infty P\infty(010)$, $\infty P(110)$, $\infty P2(210)$, $P\infty(011)$; Winkel: $(110):(210) = 15^0 18'$; $(110):(010) = 56^0 30'$; $(110):(001) = 84^0 1'$; $(110):(011) = 74^0 48'$; $(1\bar{1}0):(011) = 94^0 7'$; $(011):(001) = 17^0 48'$; $(011):(210) = 78^0 20'$; $(011):(2\bar{1}0) = 89^0 1'$; $(210):(001) = 83^0 27'$; die im reinen Zustande farblosen Krystalle zeigen sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010) und mehr oder weniger starken Pleochroismus. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene $\varrho > \nu$; in Olivenöl gemessen $2 H_a = 125^0 20'$ Na.

Nach E. Lippmann und F. Fleifsner[1]) entstehen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kalium- und Natriumderivate der Phenole *Phenoldithiocarbonsäuren*. Die Gegenwart von Alkohol, nicht aber von Wasser, begünstigt die Reaction, so dafs unter diesen Umständen z. B. o-Oxychinolinkalium und durch Destillation über Bleioxyd gereinigter Schwefelkohlenstoff, welche für sich unter Druck selbst bei 150° nicht auf einander wirken, im Sinne der Gleichungen $KOC_9H_6N + CS_2 + C_2H_5OH = HOC_9H_6N + C_2H_5OCS_2K = HOC_9H_5NCS_2K + C_2H_5OH$ reagiren. Für die Annahme einer vorübergehenden Bildung von *Kaliumxanthogenat* spricht die Thatsache, dafs beim Erhitzen von *o-Oxychinolin* mit letzterem Körper und Alkohol auf 100° dasselbe Product entsteht, wie bei ersterem Verfahren, welches die beiden Forscher veranlafste, bei späteren Versuchen das Xanthogenat direct anzuwenden. Zur Darstellung der *Dithiooxychinolincarbonsäure* verfuhren Dieselben wie folgt: Sie rührten 80 g *o-Oxychinolin* und 90 g *Kaliumxanthogenat* mit absolutem Alkohol zu einem Brei an, erwärmten diesen in einer Druckflasche 24 Stunden auf dem Wasserbade, filtrirten die nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrte, aufs Neue erwärmte Masse, wuschen den Rückstand mit Alkohol, trugen denselben noch feucht in heifses Wasser ein, setzten heifse, verdünnte Salzsäure bis zum Vorwalten

[1]) Monatsh. Chem. 9, 296; Wien. Akad. Ber. (IIb.) 97, 274.

hinzu, kochten die ungelöst gebliebene Thiosäure mit Baryumcarbonat und zerlegten das entstandene *Baryumsalz* mit Salzsäure. Die so erhaltene, braungelbe Dithiooxychinolincarbonsäure, $C_{10}H_7NOS_2$, zeigt feinkrystallinisches Gefüge, schmilzt bei 180° unter Zersetzung und löst sich in starker Salzsäure, in Alkalien mit rother Farbe; von Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird sie nur spurenweise aufgenommen, beim Eindampfen der wässerigen Lösung unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff theilweise zersetzt. Die braune Lösung ist indifferent gegen Lackmus; sie giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit Sublimat, Silbernitrat und Kupfersulfat dieselbe oder eine violette Färbung; nach einiger Zeit scheiden sich schwarze, aus den betreffenden Schwefelmetallen bestehende Niederschläge ab. Das in Wasser schwer lösliche *Ammoniumsalz* bildet nach Hockauf mikroskopisch kleine, innig mit einander verwachsene Kryställchen. Einzelne rothbraune, basische Blättchen, deren Kanten domatische Abstumpfungen zeigten, waren doppelbrechend, tafelförmig von rhombischem Umrisse mit Kantwinkeln von ca. 93 bis 95°, ihr Dichroïsmus nur schwach (hellgelb und dunkelrothbraun). Das kirschrothe, amorphe *Baryumsalz* ist in Wasser gleichfalls schwer löslich. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in heifser, alkalischer Lösung geht die Säure in *Chinolinsäure*[1]), Schmelzpunkt 231°, über; sie enthält die CS_2-Gruppe somit im Benzolkern. — Die Dithiooxychinolincarbonsäure kann durch Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalzen, einfacher jedoch in der Weise entschwefelt werden, dafs man sie in concentrirte, die vierfache Gewichtsmenge Kalihydrat enthaltende Kalilauge einträgt und die Flüssigkeit auf dem Sandbade erhitzt, bis die rothe Farbe der Lösung in Braun umschlägt und eine Probe beim Ansäuern Ströme von Schwefelwasserstoff entwickelt; während der nur kurze Zeit dauernden Operation darf nur wenig Wasser verdampfen. Man giefst den erkalteten Schaleninhalt in Wasser und säuert mit Essigsäure an. Die im Sinne der Gleichung $HOC_9H_5NCS_2K + 2KOH = HOC_9H_5NCOOK$

[1]) JB. f. 1887, 2092.

+ 2KSH entstandene neue *Oxychinolinmonocarbonsäure* [1], $C_{10}H_7NO_3$, krystallisirt aus der kalt gewordenen Flüssigkeit in 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln; dieselben werden bei 110° wasserfrei und zerfallen bei 256° glatt in Kohlensäure und *o-Oxychinolin*. Aus Alkohol, in dem sich die Säure schwieriger löst als in Wasser, krystallisirt sie ohne Krystallwasser; von Aether, Benzol und Chloroform wird sie nur spurenweise aufgenommen. Die gelbe, wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune, mit Eisenvitriol eine schwache, braune Färbung; in concentrirter Lösung entsteht durch letzteres Reagens eine braune, krystallinische, aus dem *Oxydulsalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Fe$, bestehende Fällung. Nickelsulfat, Bleiessig- und Bleizucker geben weifse Niederschläge. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6NO_3K$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, filzartigen, schwach gelben Nadeln; das wasserhaltige *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich; das in der Kälte amorph ausfallende *Silbersalz*, $C_{10}H_6NO_3Ag$, wird beim Erhitzen unter Wasser krystallinisch. Sublimat fällt aus der heifsen, wässerigen Lösung der Säure eine gelbe, krystallinische, in Wasser fast unlösliche *Quecksilberverbindung*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Hg.HgCl_2$. Das *Chlorhydrat* der Säure, $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.5H_2O$, scheidet sich in Gestalt feiner, weifser Nadeln ab, wenn man die Säure in überschüssige, mäfsig concentrirte Salzsäure einträgt; gröfsere, deutlich ausgeprägte, gelbe Krystalle, die sich bei langsamem Verdunsten einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung des Salzes bilden, sind nach J. Hockauf säulenförmig, skeletartig entwickelt. Beobachtet wurden Pinakoïd —(100), Prismen —(110) und Domenflächen (101). Das Axenverhältnifs eines rhombisch berechneten Krystalls wurde gefunden: $a:b:c = 1:0,6535:0,4522$ [2]). Die ursprünglich durchsichtigen Krystalle werden an der Luft trübe und undurchsichtig. Das fein krystallinische *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_7NO_3.HCl]_2PtCl_4.4H_2O$, erleidet, wie das Chlorhydrat, durch Wasser Zersetzung. Bei

---

[1]) Vgl. die früheren Mittheilungen über Oxychinolincarbonsäuren, JB. f. 1886, 1474; f. 1887, 2091. — [2]) Bezüglich weiterer Angaben vgl. die Originalabhandlung.

längerem Digeriren mit Zinn und Salzsäure geht die Oxychinolinmonocarbonsäure in *Tetrahydrooxychinolinmonocarbonsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, ein weifses, krystallinisches Pulver über. Diese Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 222°, reducirt Silber- und Quecksilbersalze und ist in Wasser schwer löslich; nach einiger Zeit färbt sich die Lösung violett, durch Eisenvitriol intensiv roth. Das *Sulfat* und das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{11}NO_3 . HCl$, krystallisiren in leicht löslichen Nadeln. — Dieselben gewannen ferner durch Erhitzen eines Breies von *xanthogensaurem Kalium* mit Alkohol und der äquivalenten Menge *Resorcin* eine *Dithioresorcinmonocarbonsäure*, $(OH)_2C_6H_3CS_2H$, welche Sie durch Waschen mit kaltem Wasser von Resorcin befreiten und mittelst des leicht löslichen *Baryumsalzes* reinigten. Die Säure bildet, aus letzterem abgeschieden, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, löst sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung, leicht in Alkohol-Aether, weniger gut in siedendem Toluol, aus dem sie umkrystallisirt werden kann. Sie giebt ihren Schwefel an Metallsalze schwieriger ab, als die Dithiooxychinolincarbonsäure (siehe oben). Mit Sublimat erhält man das rothbraune *Quecksilbersalz*; Kupfervitriol, essigsaures Blei fällen die entsprechenden *Salze der Thiosäure* als schwarze, selbst in verdünnter Salzsäure unlösliche Niederschläge, die durch Schwefelammon unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzt werden; das Filtrat enthält das *Ammoniumsalz* der unveränderten Thiosäure. Letztere läfst sich dagegen, ähnlich der Dithiooxychinolincarbonsäure, leicht mittelst sehr concentrirter Kalilauge entschwefeln; das so gewonnene Product besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge *zweier Dioxybenzoësäuren* (*Resorcylsäuren*).

Dieselben haben Ihre frühere Abhandlung [1]) über die *Synthese* von *Oxychinolincarbonsäuren* jetzt auch an anderer Stelle [2]) veröffentlicht.

Die Mittheilung von E. Lippmann [3]) über *Oxychinolinkohlensäure-Aethyläther* ist auch an anderer Stelle [4]) veröffentlicht worden.

---

[1]) JB. f. 1887, 2091. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 69. — [3]) JB. f. 1887, 2094. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 604.

W. König [1]) stellte die *o-Oxychinaldinmonocarbonsäure* nach folgendem Verfahren [2]) dar: Er erhitzte trockenes *o-Oxychinaldinkalium* [3]) in einem Autoclaven sechs bis sieben Stunden lang mit flüssiger Kohlensäure auf 180 bis 190°, löste das rohe, grau gefärbte *Kaliumsalz* in heifsem Wasser und zerlegte das aus der filtrirten Lösung mittelst überschüssiger, concentrirter Salzsäure ausgefällte, *salzsaure Salz* der *o-Oxychinaldinmonocarbonsäure* nach dem Absaugen durch kaltes Wasser. Die Säure bildet aus heifsem Wasser lange, goldgelbe, bei 120° wasserfreie und dann orange gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_7(OH)NCOOH . H_2O$, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, nicht in Aether löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth. Die Verbindung schmilzt bei 207° und zerfällt hierbei in *o-Oxychinaldin* und Kohlensäure.

W. Muthmann [4]) theilte in einer Abhandlung über *Polymorphie* und *Mischkrystalle einiger organischer Substanzen* mit, dafs gewisse Abkömmlinge der Pyromellithsäure, wie z. B. der *p-Diamido-* und *p-Dioxypyromellithsäure-Aethyläther* in chemischer und krystallographischer Hinsicht ein ähnliches interessantes Verhalten zeigen, wie der tautomere *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* und einige ihm nahestehende Verbindungen, von welchen das *Diimid*, der daraus hervorgehende *p-Diamido-* sowie der *p-Dichlorterephtalsäure-Aethyläther*, untersucht wurden. 1. Das *Diimid des Succinylobernsteinsäure-Aethyläthers* [5]) krystallisirt in zwei verschiedenen Typen; aus Aceton bei sehr langsamer Verdunstung unter den in der Originalabhandlung angegebenen Vorsichtsmafsregeln, in gut mefsbaren, goldgelben Krystallen mit grünlicher Fluorescenz. Das Krystallsystem ist hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch; $a : c = 1 : 0{,}58867$. Beobachtet

---

[1]) Ber. 1888, 883. — [2]) Dasselbe ist analog dem, welches Schmitt und Engelmann, sowie Schmitt und Altschul zur Darstellung von o- resp. p-Oxychinolinmonocarbonsäure benutzt haben; vgl. JB. f. 1887, 2087 f., 2090 f. — [3]) Man erhält dieses Salz als gelbes Pulver durch Auflösen von o-Oxychinaldin — JB. f. 1884, 783 — in der äquivalenten Menge titrirter, alkoholischer Kalilauge und Verdampfen des Alkohols im Wasserstoffstrome. — [4]) Zeitschr. Kryst. 15, 60. — [5]) JB. f. 1886, 1393.

wurde nur das Prisma zweiter Ordnung $(11\bar{2}0)$ und das Rhomboëder $\varkappa(10\bar{1}1)$. Die Krystalle sind nadelförmig nach der Hauptaxe. Aus etwa 15 Messungen ergab sich $(10\bar{1}1):(0\bar{1}11)$ $+ 58^{\circ}16'$, $\pm 0^{\circ}20'$. Die aus Essigäther gewonnenen Krystalle (Typus II) sind dünne Nadeln, an welchen meist ein trigonales Prisma allein ausgebildet ist. 2. Der *p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther* [1]) ist dimorph; derselbe existirt in einer *stabilen rothen* und in einer *labilen gelben Modification*, die im Verhältniſs der physikalischen Metamerie zu einander stehen. Aus Aether erhält man nur die rothen Krystalle, aus anderen Lösungsmittel, z. B. Essigäther, neben diesen, gelbe, nicht gekrümmte, zu Wachsthumsformen vereinigte Tafeln, die nur bei sehr langsamer Verdunstung gut ausgebildet sind. Die Krystalle der *stabilen Modification* sind hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch. $a : c = 1 : 0{,}6359$. Beobachtet wurden die Formen: $(11\bar{2}0)\infty P2$, $\varkappa(10\bar{1}1) + R$, $\varkappa(20\bar{2}1)2R$, die Winkel: $(10\bar{1}1):(0\bar{1}11) = 61^{\circ}40'$, $(20\bar{2}1):(0\bar{2}21) = 91^{\circ}26'$. Der Pleochroïsmus ist unbedeutend. Die *labile Modification* krystallisirt in gelben, monosymmetrischen Formen; die pleochroïtischen (gelb und orange) Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. $a:b:c$ = (ca.) $0{,}62162 : 1 : 0{,}55165$; $\beta = 61^{\circ}26'$. Beobachtet wurden: $(010)\infty P\infty$, $(100)\infty P\infty$, $(011)P\infty$, $(110)\infty P$. Winkel: $(100):(110) = 28^{\circ}38'$, $(100):(011) = 64^{\circ}31'$, $(010):(011) = 64^{\circ}9'$. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; eine der optischen Mittellinien bildet mit der Verticalaxe einen Winkel von ca. $28^{1}/_{2}{}^{\circ}$ im spitzen Winkel der krystallographischen Axen a und c. Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit ist nach dem Orthopinakoïd vorhanden. Die labile Modification verwandelt sich bei etwa 74° in die stabile, beobachtet wurde als Umwandlungstemperatur 73 resp. 74,2 bis 75,4°; nach dem Vorgang behalten die Krystalle ihren Glanz theilweise bei; die Auslöschungsrichtung ist jedoch unregelmäſsig geworden und kann nicht mehr bestimmt werden. Der p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther und das Diimid des Succinylobernsteinsäure-Aethyläthers stehen zu

---

[1]) JB. f. 1886, 1393.

einander in demselben Verhältnifs, wie der Dioxyterephtalsäure- zum Succinylobernsteinsäure-Aethyläther und bilden wie diese[1]) Mischkrystalle, bezüglich welcher auf die Originalmittheilungen verwiesen sein mag. Auf Grund goniometrischer Messungen zieht Muthmann Schlüsse hinsichtlich des Einflusses, den die gegenseitige Einlagerung der rhomboëdrischen Amidoverbindung und des tetartoëdrisch krystallisirenden Imids auf die Krystallform ausübt. Der Schmelzpunkt wurde gefunden, für:

Krystalle der reinen Amidoverbindung zu	166,8°
Mischkrystalle: 80 Proc. Amidoverbindung und 20 Proc. des Imids .	168,5°
„ 50 „ „ „ 50 „ „ „ .	171°
Reines Imid	180,5°

3. Der von L. Fischer mit Hülfe der bekannten Sandmeyer'schen Reaction dargestellte und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn und Aether gereinigte *p-Dichlorterephtalsäure-Aethyläther*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ [2]), krystallisirt im monosymmetrischen System. $a:b:c = 1,2229:1:2,2746$; $\beta = 88^0\ 16'$. Beobachtete Formen: (001)0*P*, ($\bar{1}$11)+*P*, (111)−*P*, (010)∞*P*∞. Winkel: (001):(011) = 70° 14', (001):($\bar{1}$11) = 72° 11', ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 94° 57', (111):($\bar{1}$11) = 73° 42', (010):(111) = 43½° ca. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind nur schwach doppelbrechend. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene, die stumpfe Bisectrix tritt durch (001) aus, sie bildet mit der Normalen zu dieser Fläche einen Winkel von etwa 25°. Von den untersuchten Derivaten der Pyromellithsäure konnte 4. der *p-Diamidopyromellithsäure-Aethyläther*[3]), Schmelzpunkt 134°, nur in einer Modification und zwar (aus Aether) in orangerothen Krystallen des monosymmetrischen Systems erhalten werden. $a:b:c = 0,66945 : 1 : 0,62686$; $\beta = 61^0\ 17'$. Beobachtete Formen: (110)∞*P*, (001)0*P*, ($\bar{1}$11)+*P*, (010)∞*P*∞, (120)∞*P*2. Gemessen wurden die Winkel: (110):(1$\bar{1}$0) = 60° 50', (110):(001) = 65° 31', (010):($\bar{1}$11) = 60° 55', ($\bar{1}$10):($\bar{1}$11) = 53° 39', (110):(120) = 19° 7'.

---

[1]) JB. f. 1886, 8. — [2]) Die zugehörige Säure hat A. Baeyer früher auf demselben Wege dargestellt; vgl. JB. f. 1886, 1393 f. — [3]) Daselbst, S. 1416.

Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel; durch (001) tritt eine optische Axe fast senkrecht aus; die Auslöschungsrichtung in (010) bildet mit der Verticalaxe einen Winkel von circa 15° im spitzen Winkel der krystallographischen Axen *a* und *c*, woraus sich der optische Axenwinkel zu 85 bis 90° berechnet. Die Betrachtungen, welche Muthmann an die bemerkenswerthe, nicht nur zufällige Aehnlichkeit der Formen dieses Esters und jener der stabilen Modification des p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläthers knüpft, sowie Seine Erklärung für die auffallende Thatsache, dafs die nicht sehr harten, monosymmetrischen Krystalle des Diamidopyromellithsäureesters nach der Basis vollkommen spaltbar sind, können hier nicht wiedergegeben werden. 5. Der *p-Dioxypyromellithsäure-Aethyläther* bildet zwei resp. vier verschiedene Modificationen: langgestreckte, platte Nadeln von schwach gelbgrüner Farbe, welche keine Auslöschung zeigen und Blättchen von rhombischer Form mit einem spitzen Winkel von etwa 32 bis 33°. In den letzteren liegen die Auslöschungsrichtungen genau diagonal, die optische Axenebene halbirt den spitzen Winkel der Rhomben; es ist deutlicher Pleochroïsmus vorhanden. Die Krystalle beider Modificationen sind monosymmetrisch; wie beim p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther sind die der einen oft auf solche der anderen aufgewachsen. Vorzüglich ausgebildete, monosymmetrische Krystalle der ersten Modification bilden sich, wenn eine (Schwefelkohlenstoff-)Lösung der Substanz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. $a : b : c = 2{,}3875 : 1 : 3{,}0602$; $\beta = 64^0\,36'$. Beobachtet wurden: (001)0*P*, (101)$-P\infty$, ($\bar{1}$01)$+P\infty$, (110)∞P. Die Krystalle sind nach der Symmetrieaxe gestreckt. Gemessene Winkel: (110) : ($\bar{1}$10) = 49° 45′, (001) : (101) = 36° 46′, (001) : ($\bar{1}$01) = 68° 45′, (110) : (101) = 68° 29′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 73° 27′. Die Farbe ist grünlichgelb, die optische Axenebene die Symmetrieebene; durch ($\bar{1}$01) tritt ziemlich senkrecht eine optische Axe aus. Dichroïsmus in (101), dunkelgelb und hellgelb. Auch die zweite Modification gehört dem monosymmetrischen System an. $a : b : c \doteq 1{,}7896 : 1 : 3{,}3206$; $\beta = 81^0\,53'$. Beobachtete Formen: (001)0*P*, (100)$\infty P\infty$, (111)$-P$, ($\bar{1}$11)$+P$; es sind dicke Tafeln nach

(001). Gemessene Winkel: $(111):(\bar{1}11) = 56^{\circ}\,43'$, $(111):(1\bar{1}1) = 111^{\circ}\,44'$, $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 117^{\circ}\,53'$, $(100):(001) = 81^{\circ}\,57'$, $(001):(111) = 71^{\circ}\,25'$, $(001):(\bar{1}11) = 78^{\circ}\,45'$, $(100):(111) = 59^{\circ}\,40'$, $(\bar{1}00):(\bar{1}11) = 63^{\circ}\,21'$. Dieser *p-Dioxypyromellithsäure-Aethyläther* kann noch in zwei weitere Modificationen übergeführt werden. Die Krystalle der ersten verwandeln sich beim Erhitzen zwischen 111 bis 115° in eine bei 133,2 bis 133,6° schmelzende *dritte*, und die der zweiten Modification zwischen 63,5 bis 64° in eine *vierte*. Die Uebergänge lassen sich mit Hülfe des Lehmann'schen Mikroskops unter bestimmten Umständen sehr gut an optischen Erscheinungen verfolgen; im ersteren Fall schreitet die Umwandlung in der Richtung der Symmetrieaxe fort, wobei der Krystall in mehrere Theile zerspringt, welche ganz verschiedene Auslöschung zeigen. Es gelang Muthmann sogar, Präparate zu erhalten, welche theilweise aus der ersten, anderentheils aus der dritten Modification bestanden, woraus Er auf eine negative Wärmetönung bei der Umwandlung schliefst. Der umgewandelte Theil zerfällt beim Liegen zu einem krystallinischen Pulver. Wahrscheinlich stehen die beiden Modificationen zu einander im Verhältnifs der Polymerie; die bei höherer Temperatur entstehende ist offenbar ziemlich beständig und läfst sich, ähnlich dem monosymmetrischen Schwefel, unter Umständen längere Zeit aufbewahren. Die Bildung der vierten Modification aus der zweiten erfolgt unter plötzlichem Eintritt einer in den Krystalltäfelchen wahrnehmbaren, bald wieder zum Stillstand kommenden Bewegung; äufserlich lassen sich beide kaum von einander unterscheiden, doch ist die Auslöschungsrichtung eine andere geworden; dieselbe bildet bei dem Umwandlungsproduct mit einer Kante einen Winkel von 7 bis 9°; dem entsprechend hat sich auch der Pleochroïsmus geändert: die Krystalle erscheinen ungefärbt, wenn die oben für die Auslöschung angegebene Richtung der kurzen Nicoldiagonale parallel geht, gelblichgrün in der dazu senkrechten Stellung — das System ist somit das asymmetrische. Eine Rückverwandlung des etwas intensiver gefärbten Umwandlungsproductes in die ursprüngliche Form wurde hier nicht beob-

achtet; dasselbe scheint, nachdem die Verflüssigung zwischen 123 bis 124° begonnen, bei weiterem Erhitzen, trotz fortwährenden Steigens der Temperatur, manchmal wieder fest zu werden, um bei 128 bis 129° endlich vollständig zu schmelzen, — ein Verhalten, welches auch der rhombische Schwefel — wegen der bei der Verflüssigung hin und wieder eintretenden Umwandlung in die monosymmetrische Modification — zuweilen zeigt. Bezüglich der chemischen Natur der untersuchten Substanzen kommt Muthmann zu folgenden Schlüssen: 1. Das *Diimid des Succinylobernsteinsäure-Aethyläthers* ist, wenn man die Auffassung, letzterer vermöge auch als p-Dioxydihydroterephtalsäure zu reagiren, auf das Diimid überträgt, als *Diamidodihydroterephtalsäure-Aethyläther* zu betrachten, wodurch sich seine Aehnlichkeit mit dem Diamidoterephtalsäure-Aethyläther [1]) aufs Ungezwungenste erklärt. 2. Der *Dioxyterephtalsäure-Aethyläther* [2]), welcher mit dem Succinylobernsteinsäure-Aethyläther zusammenkystallisirt [3]), ist als Hydrochinonderivat aufzufassen. Die Polymorphie dieses Körpers, welche nach Hantzsch und Herrmann [4]) darauf beruhen soll, dafs die drei Modificationen den verschiedenen möglichen Constitutionsformeln resp. desmotropen Zuständen entsprechen, ist auf das Verhältnifs der Polymerie zurückzuführen, welches nach Lehmann auch zwischen den drei Modificationen des Hexachloräthans [5]) und den vier des Ammoniumnitrats [6]) besteht. Diese verhalten sich bei der Umwandlung ähnlich, wie die beiden asymmetrischen Modificationen des Dioxyterephtalsäure-Aethyläthers. 3. Der von oben genannten Forschern zu Gunsten ihrer Theorie geltend gemachte Erfahrungssatz, nach welchem alle echten Benzolderivate farblos, alle chinonartigen Substanzen aber gefärbt sein sollen, ist nicht unbedingt richtig, da die der Hydrochinonformel entsprechende *dritte Modification des Chinonhydrodicarbonsäure-Aethyläthers* [7]) gar nicht farblos, sondern, ähnlich dem Succinylobernsteinsäure-

---

[1]) JB. f. 1886, 1393. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 8. — [4]) JB. f. 1887, 1833. — [5]) JB. f. 1882, 369 (Perchloräthan). — [6]) JB. f. 1877, 34 f. — [7]) JB. f. 1887, 1836.

Aethyläther, schwach grünlich gefärbt ist. Wäre die Erklärung von Hantzsch und Herrmann für die Polymorphie des Hydrochinondicarbonsäureäthers richtig, so müfste sie sich auch auf die gänzlich analoge Erscheinung beim *Hydrochinon* [1]) übertragen lassen, beide Modificationen dieses Körpers sind aber ganz farblos. Ob andere Beispiele von „Desmotropie" [2]) auf chemischer oder physikalischer Isomerie beruhen, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. Bezüglich des *Dioxy*- und *Diamidoterephtalsäure*-, sowie des *Dioxypyromellithsäure-Aethyläthers* liegt nach Muthmann kein Grund vor, die Lehmann'sche Erklärung der Polymorphie durch eine neue Hypothese zu ersetzen.

J. H. Manning und G. W. Edwards [3]) beschrieben einige neue *Salze* der *Camphersäure* [4]). Nur das in Wasser lösliche *Strontiumsalz*, $C_{10}H_{14}O_4Sr . 6H_2O$, konnte im gut krystallisirten Zustande erhalten werden. Das weifse *Mangansalz*, $C_{10}H_{14}O_4Mn$, scheidet sich erst beim Erhitzen aus und erleidet schon bei 150° geringe Zersetzung; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser ist das bläulichgrüne, bei 100° wasserfreie *Chromoxydsalz*, $(C_{10}H_{14}O_4)_3Cr_2$, ganz unlöslich das bräunlichgelbe *Eisenoxyd*- und das *Aluminiumsalz*. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt als schwerer Niederschlag; es ist wie das grünliche *Nickelsalz* normal zusammengesetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Camphersäure liegt bei 176° (uncorr.).

A. v. Gernet [5]) fand, dafs die von Fittig und Bieber [6]), später von W. H. Perkin [7]) als *Phenylangelicasäure* beschriebenen Verbindungen, trotz des beobachteten grofsen Unterschiedes der Schmelzpunkte [8]), identisch sind. Am besten stellt man die Säure nach dem von Perkin [9]) angegebenen Verfahren dar und krystallisirt sie aus Ligroïn um, von welchem 100 Thle. bei 20° 1,56 bis 1,57 Thle. lösen; die so gereinigte Säure schmilzt constant bei 103°. Ihr *Magnesiumsalz* entspricht der Formel $(C_{11}H_{11}O_2)_2Mg . H_2O$. Unentschieden blieb, ob die von Conrad

[1]) JB. f. 1877, 566. — [2]) JB. f. 1887, 2033, 2035 (Hantzsch und Zeckendorf); dieser JB., S. 1893 (Böniger). — [3]) Am. Chem. J. 10, 233. — [4]) JB. f. 1871, 639; f. 1880, 880. — [5]) N. Petersb. Akad. Bull. 32, 465. — [6]) JB. f. 1869, 583. — [7]) JB. f. 1877, 789. — [8]) 81 resp. 104°! — [9]) l. c.

und Hodgkinson[1]) durch Einwirkung von *Natrium* auf *Buttersäure-Benzyläther* gewonnene, bei 82° schmelzende Säure nicht ebenfalls identisch ist mit obiger Phenylangelicasäure.

Nach E. Burcker[2]) bildet sich durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (3 Thln.) auf *Bernsteinsäure-Anhydrid* (2 Thle.) und viel überschüssiges *Toluol* (30 bis 40 Thle.) gemäfs der Gleichung $C_7H_8 + (-CH_2CO-)_2=O = C_7H_7-CO-(CH_2)_2-COOH$ eine *Toluylpropionsäure*[3]), welche in der früher[4]) bei der Benzoylpropionsäure beschriebenen Weise isolirt werden kann. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Reaction vollendet sich von selbst. Die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättern oder feinen Nadeln, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, sowie Toluol, dagegen nicht in kaltem Wasser; sie schmilzt bei 120°, färbt sich bei weiterem Erhitzen schön roth und zersetzt sich, ehe sie zum Sieden kommt. Ihre Salze krystallisiren leicht; das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba . 4 H_2O$, bildet aus heifsem Wasser kleine Warzen und wird gegen 110° wasserfrei; das in Wasser unlösliche *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, sowie das in kaltem Wasser schwer lösliche, beim Erhitzen blau werdende *Kobaltsalz* krystallisiren in kleinen Nadeln, das *Kupfersalz* in grofsen, blauen Blättern, das *Nickelsalz* in kleinen, grünen Krystallen.

G. Linck[5]) beschrieb die Krystalle der von Leoni[6]) dargestellten *Phenylbromparaconsäure*, $C_6H_5-CBr-CH(COOH)-CH_2-COO$ (Ring zwischen CBr und O), vom Schmelzpunkt 144°, sowie der bei 99° schmelzenden *Phenylbromitaconsäure*, $C_6H_5-CBr=C(COOH)-CH_2-COOH$[7]). Beide aus Chloroform krystallisirte Verbindungen gehören dem rhombischen System an. Das Axenverhältnifs ist bei ersterer Säure $a : b : c = 0{,}5998 : 1 : 0{,}9756$. Beobachtete Formen: $0P(001)$,

[1]) JB. f. 1878, 742. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 448. — [3]) Die Säure ist wohl, trotz der abweichenden Angaben bezüglich des Schmelzpunktes, identisch mit der von Schlarb dargestellten *p-Toluyl-β-propion-* oder *p-Methylphenyl-γ-ketoncarbonsäure*, JB. f. 1887, 2074. — [4]) JB. f. 1882, 961. — [5]) Zeitschr. Kryst. 15, 29, 30. — [6]) Leoni, „Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenylparaconsäure-Aethyläther und Phenylbutyrolacton, Dissertation, Strafsburg 1888. — [7]) Daselbst.

$P(111)$, $\infty \breve{P} \infty (010)$, $\breve{P} \infty (011)$. Gemessene Winkel: (111):(010) = 62° 56′; (001):(111) = 62° 12′; (001):(011) = 44° 18°; (001) :(010) = 90°. Die Säure zeigt vollkommene Spaltbarkeit nach dem Makropinakoïd (100); Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd (010). Bei der *Phenylbromitaconsäure* verhalten sich $a:b:c$ = 0,6538:1:1,6223. Beobachtet wurden die Formen: $0P(001)$, $\infty P(101)$, $\breve{P}\infty(011)$; gemessen wurden die Winkel: (001):(011) = 58° 21′; (001):(101) = 68° 3′; (101):(011) = 78° 44′; sie zeigt unvollkommene Spaltbarkeit nach (100). Optische Axenebene ist das Brachypinakoïd (010) und die a-Axe erste Mittellinie; den mittleren Brechungsexponenten β der Substanz fand Er = 1,469.

A. Michael[1]) hat den früher[2]) bei der Einwirkung von Resorcin auf Natriummalonsäure-Aethyläther in alkoholischer Lösung beobachteten fluorescirenden *Körper* jetzt als *β-Methylumbelliferoncarbonsäure*, $[-C_6H_3(OH)O-]=[-C(CH_3)=C(COOH)-CO-]$, erkannt. Zur Darstellung desselben erhitzt Er eine Lösung von *Resorcin* in *Malonsäure-Aethyläther*, die in der Kälte mit festem *Natriumäthylat*[3]) versetzt worden ist, 10 Stunden lang auf dem Wasserbade, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, löst das Product in Wasser und krystallisirt den beim Ansäuern ausfallenden Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. Die β-Methylumbelliferoncarbonsäure, $C_{11}H_8O_5$, erscheint daraus in weifsen Nadeln, die bei 191 bis 191,5° schmelzen, wenige Grade oberhalb dieser Temperatur glatt in Methylumbelliferon und Kohlensäure zerfallen, in heifsem Wasser und kaltem Alkohol wenig, leicht jedoch in heifsem Alkohol löslich sind. Aus ihrer, besonders beim Verdünnen stark fluorescirenden Lösung in Alkalien wird die Säure durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Michael nimmt an, es entstehe bei obiger Reaction, sowie bei der Synthese des Phloroglucintricarbonsäure-Aethyläthers aus Natriummalonsäure-Aethyläther[4]) zunächst *Acetontricarbonsäure-Aethyläther*[5]), der sich mit

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 469. — [2]) JB. f. 1887, 1539. — [3]) Aequivalente Mengen. — [4]) JB. f. 1885, 1346. — [5]) In der That bildet sich beim Erhitzen von Malonsäure-Aethyläther mit festem Natriumäthylat auf dem Wasserbade ein hoch siedendes Oel, vermuthlich das erwähnte Zwischenproduct.

dem Resorcin, im zweiten Falle aber mit einem weiteren Molekül Malonsäure - Aethyläther zu β - Methylumbelliferoncarbonsäure- resp. Phloroglucintricarbonsäure - Aethyläther vereinige: I. $2 CH_2(COOC_2H_5)_2 = (COOC_2H_5)_2CH-CO-CH_2(COOC_2H_5) + C_2H_5OH$. II. $C_6H_4(OH)_2 + (COOC_2H_5)_2CH-CO-CH_2(COOC_2H_5) = [-C_6H_3(OH)O-]=[-C(CH_3=C(COOC_2H_5)-CO-] + CO_2 + 2 C_2H_5OH$ resp. $(COOC_2H_5)_2CH-CO-CH_2-COOC_2H_5 + CH_2(COOC_2H_5)_2 = C_6H_3O_3(COOC_2H_5)_3 + 2 C_2H_5OH$ [1]).

Nach R. Anschütz und F. Reuter [2]) entspricht die aus Itaconsäureanhydrid und Anilin dargestellte *Anilsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$ [3]), einer der beiden Formeln: $CH_2=C[CONHC_6H_5]-CH_2-COOH$ oder $CH_2=C(COOH)-CH_2-CONHC_6H_5$; die Gottlieb [4])-Michael'-sche [5]) *Itaconanilsäure* besitzt dagegen wahrscheinlich die Constitution $[C_6H_5N]CH_2-CH(COOH)-CH_2-CO$ (N und CO ringförmig verbunden), da sie selbst beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren Anilin nicht abspaltet und mit Phosphorpentachlorid ein krystallisirendes *Säurechlorid* liefert, welches mit Anilin in das von Gottlieb dargestellte sogenannte *Itaconsäuredianilid* [6]) übergeht; beim Verseifen des letzteren erhält man die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure. Für Ihre Auffassung spricht auch die Thatsache, dafs, wenn man den *Diäthyläther* der *Itabrombrenzweinsäure* [7]) in alkoholischer Lösung mit (2 Mol.) Anilin einige Stunden lang auf 100° im geschlossenen Rohre erwärmt, das gebildete bromwasserstoffsaure Anilin entfernt, den hinterbleibenden *Aethyläther* der *γ-Anilidobrenzweinsäure* verseift und die Lösung ansäuert, direct das *Lactam* der *Anilidobrenzweinsäure* sich abscheidet [8]). —

[1]) Die Vermuthung, dafs bei Einwirkung des Malonsäure-Aethyläthers auf seine Natriumverbindung Acetontricarbonsäure - Aethyläther entstehe, ist in etwas anderen Worten schon von A. Baeyer ausgesprochen worden, vgl. JB. f. 1885, 1347; neu ist dagegen die obige Anschauung Michael's über die Bildung des Phloroglucinderivates, da nach Baeyer letzteres direct durch Austritt von Alkohol aus 3 Mol. Malonsäure-Aethyläther entsteht (*K.*). — [2]) Ber. 1888, 958. — [3]) JB. f. 1887, 1953. — [4]) JB. f. 1851, 399. — [5]) JB. f. 1886, 1295 (Michael und Palmer). — [6]) JB. f. 1851, 399 (Itaconanilid). — [7]) JB. f. 1876, 553. — [8]) Vgl. auch die beiden folgenden Referate über Derivate der Anilidobrenzweinsäure.

Von den verschiedenen, aus der *Itaconsäure* erhaltenen, genanntem Lactam analogen Verbindungen, hat Hensel das sehr beständige *Phenylhydrazin-* und das *p-Toluidinderivat* analysirt.

Auch A. Reissert[1]) hat sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt wie nach Obigem Anschütz.

Derselbe[2]) hat sodann weitere[3]) Untersuchungen über Condensationsproducte von *β-Anilidosäuren* angestellt und Seine früheren Ansichten theilweise berichtigt. Zur Darstellung der *Anilidobrenzweinsäure*[4]), $CH_3C(NHC_6H_5, COOH)-CH_2-COOH . H_2O$, empfiehlt Derselbe, je 50 g *Anilidobrenzweinaminsäure-Aethyläther*[5]) mit einer Lösung von 75 g Kalihydrat in 200 g Wasser vier bis fünf Stunden unter Rückflufskühlung und dann noch eine halbe Stunde ohne Kühler zu kochen, der abgekühlten, verdünnten, mit Salzsäure schwach übersättigten Flüssigkeit Lösungen von 50 g Kupfersulfat und 55 g Natriumacetat zuzusetzen, das ausfallende Kupfersalz, in siedendem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation einzudampfen[6]). Gepulverte Anilidobrenzweinsäure bleibt bis 171° fest, gröfsere Krystalle schmelzen bei 111° im Krystallwasser; bei weiterem Erhitzen wird die Substanz wieder fest, um sich bei 171° unter Zersetzung von Neuem zu verflüssigen. Zur Bestimmung des Krystallwassers darf man die Säure nur bis zur beginnenden Verfärbung erwärmen. Die bei 98° schmelzende Verbindung $C_{11}H_9NO_2$, welche früher[7]) als *Pyranilpyroïnsäureesoanhydrid*, dann als inneres *Anhydrid* der *γ-Ketotetrahydrochinaldin-α-carbonsäure*[8]) bezeichnet wurde, ist nach Reissert das *normale Lacton* der *Pyranilpyroïnsäure*[9]); sie wird aus dieser indirect am besten in der Weise erhalten, dafs man je 15 g Anilidobrenzweinsäure im ge-

---

[1]) Ber. 1888, 960. — [2]) Ber. 1888, 1362, 1380. — [3]) JB. f. 1886, 1500 (Reissert und Tiemann); f. 1887, 1951, 1952. — [4]) l. c.; JB. f. 1885, 1386, 1389. — [5]) Daselbst, S. 1387. — [6]) Die nach Abscheidung einer zweiten Krystallisation noch in Lösung bleibende Säure wird zweckmäfsig in das schwer lösliche, salzsaure Salz — JB. f. 1885, 1388 — und dieses ebenfalls in das Kupfersalz übergeführt. — [7]) JB. f. 1886, 1501 (Reissert und Tiemann). — [8]) JB. f. 1887, 1952. — [9]) JB. f. 1886, 1500.

schlossenen Rohre eine Stunde auf 180° erwärmt, die sich beim Erkalten abscheidenden gelben Krystallnadeln abprefst und aus verdünntem Alkohol umkrystallirt. — Derselbe bestätigte die Richtigkeit der von A. Michael[1]) ausgesprochenen Vermuthung, die *Pyranilpyroïnsäure* und ihr *Lacton* seien identisch mit der sogenannten *Citraconanilsäure* resp. dem *Citraconanil* Gottlieb's[2]), durch Versuche, und verwirft deshalb die für letztere Verbindungen bis jetzt gebräuchlichen Formeln zu Gunsten der von Ihm selbst aufgestellten (siehe unten). Zur Darstellung des *Pyranilpyroïnlactons* (*Citraconanils*) aus *Citraconsäure* und Anilin fand Er es am zweckmäfsigsten, gleiche Moleküle beider Körper so lange auf 170° im offenen Gefäfs und Oelbade zu erhitzen, bis das Schäumen aufhört; den Rückstand löst man in sehr verdünntem Alkohol. Aus warmen Mineralsäuren krystallisirt das Pyranilpyroïnlacton unverändert; es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und liefert bei halbstündigem Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in verdünnter, essigsaurer Lösung *Pyranilpyroïnsäurephenylhydrazid*, $C_{17}H_{17}N_3O_2$. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rein weifsen, stark glänzenden, kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 158 bis 159°, löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Lacton löst sich bei gelindem Erwärmen mit Alkalien zu den betreffenden *Salzen der Pyranilpyroïnsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$; letztere ist die früher[3]) als *γ-Ketotetrahydrochinaldin-α-carbonsäure* bezeichnete Säure. Bei Abscheidung der Pyranilpyroïnsäure (Citraconanilsäure)[4]) aus der Lösung ihrer Alkalisalze durch Schwefelsäure ist zu grofse Wärmeentwickelung, wegen der sonst eintretenden Spaltung in Citraconsäure und Anilin, zu vermeiden; eine solche findet auch leicht beim Kochen mit Wasser statt. Gegen Alkalien ist die Pyranilpyroïnsäure im Gegensatz zu den Angaben von Gottlieb ziemlich beständig, in kalten, überschüssigen Säuren oder in Wasser löst sie sich nicht. Den Schmelzpunkt der Säure fand Reissert stets zu 165°, während

---

[1]) In der JB. f. 1887, 1694 erwähnten Abhandlung. — [2]) JB. f. 1851, 394. — [3]) JB. f. 1887, 1952. — [4]) resp. Mesaconanilsäure, vgl. S. 2047 (Anschütz).

derselbe nach Gottlieb bei 175° liegt. Von den *Salzen* sind die der Alkalien und Erdalkalien sämmtlich leicht, die der Schwermetalle schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, bildet weifse, das *Kupfersalz* blaue Flocken. Das *Zinn*-, *Quecksilber*- und *Bleisalz* sind weifse Niederschläge, das ursprünglich gelblichweifse *Eisenoxydsalz* färbt sich allmählich dunkelgrün. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphoroxy- und -pentachlorid verwandeln die Säure in ihr *Lacton*; Brom ist in der Kälte wirkungslos, beim Behandeln in siedender Chloroformlösung bildet sich jedoch ein *bromhaltiger Körper*; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Säure konnte nicht ätherificirt werden. Reissert bezeichnet die durch Oxydation der Pyranilpyroïnsäure (10 g) resp. ihres Natriumsalzes mit zweiprocentiger Kaliumpermanganatlösung (18 g $KMnO_4$) entstehende, früher [1]) *γ-Keto-α-oxytetrahydrochinolin-α-carbonsäure* genannte Säure, $C_{10}H_9NO_4$, jetzt als *Anilbernsteinsäure*. Er zersetzt das mittelst Kupfersulfat und Natriumacetat aus dem Filtrat abgeschiedene, schwer lösliche, zeisiggrüne, sorgfältig getrocknete Kupfersalz, in Aether suspendirt [2]), mit Schwefelwasserstoff, zieht das Schwefelkupfer mit siedendem Aether aus und krystallisirt den aus den Auszügen hinterbleibenden Rückstand nach wiederholtem, sorgfältigem Trocknen aus Benzol um. Die so gewonnenen, kleinen, stark glänzenden Blättchen schmelzen zwischen 151 bis 152°, lösen sich ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn und erleiden beim Trocknen stets geringe Zersetzung. Die Anilbernsteinsäure bildet nach Reissert zwei Reihen von *Salzen*, *secundäre* $\overset{I}{M}OOC\text{–}C[NC_6H_5]\text{–}CH_2\text{–}COO\overset{I}{M}$ und *primäre* $HOOC\text{–}C[NC_6H_5]\text{–}CH_2\text{–}COO\overset{I}{M}$. Von den sehr beständigen secundären Salzen, die bei 100° getrocknet werden können, ist das *Bleisalz* krystallinisch, das *Silbersalz* ein schwerer, weifser, in siedendem Wasser löslicher, das *Eisenoxydul*- und

---

1) JB. f. 1887, 1952. — 2) Wegen der grofsen Zersetzlichkeit der Anilbernsteinsäure kann dieselbe nicht durch Zerlegen des in Wasser suspendirten Kupfersalzes und Eindampfen der Lösung erhalten werden.

Oxydsalz ein aus gelben Kryställchen bestehender Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_7NO_4Na_2$, bildet kleine Blättchen, das *Calcium*- und *Baryumsalz* zarte, ziemlich schwer lösliche Krystalle. Die primären Salze, von welchen das *Baryumsalz* in besonders charakteristischen, lebhaft glänzenden, schönen Blättchen krystallisirt, das *Kupfersalz* in sehr hellgrünen Flocken ausfällt, sind mit Ausnahme dieser beiden ziemlich leicht löslich und dürfen zur Analyse nur im Vacuum getrocknet werden. Wird ein solches Salz alsdann noch einige Zeit auf 100° erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Salz der *β-Anilpropionsäure*, $[C_6H_5N]CH{=}CH_2{-}COOH$, über. Aus dem Kupfersalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt letztere Säure in kleinen, weichen, nach dem Trocknen bei 100° noch $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 153° schmelzenden Nädelchen, die sich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwieriger in Wasser lösen. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt die Säure in *Formanilid* und *Essigsäure*. Ihre *Salze* sind, in der oben angegebenen Weise dargestellt, wasserfrei; aus der wässerigen Lösung der *β*-Anilpropionsäure oder ihres Natronsalzes gefällt, enthalten sie dagegen sämmtlich auf 1 Mol. Säure $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Das schwer lösliche *Baryumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopisch kleinen, breiten Prismen oder Täfelchen, das *Silbersalz* bildet kleine, schwer lösliche, sehr beständige Kryställchen, das *Bleisalz* rhombische Täfelchen, das *Kupfersalz* einen rein weifsen, flockig krystallinischen Niederschlag. Als Reissert die Anilbernstein- oder auch die *β*-Anilpropionsäure einige Zeit auf 160 bis 170° erhitzte, die erstarrte Schmelze nach einander mit Alkalien, Säuren und verdünntem Alkohol behandelte und den Rückstand aus viel warmem, absolutem Alkohol umkrystallisirte, erhielt Er lange, weifse Nadeln von *γ-Ketodihydrochinolin*[1]) in sehr geringer Ausbeute; unter den in grofser Menge entstandenen Nebenproducten fanden sich *Carbanilid* und *Oxanilid*. — Das *γ*-Ketodehydro-

---

[1]) JB. f. 1887, 1952.

chinolin giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *N-Acetyl-γ-ketodihydrochinolin*, C_6H_4=[–N(CH_3CO)–CH=CH–CO–], eine aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, weichen, bei 228° schmelzenden Nädelchen krystallisirende Verbindung, die sich nicht in Ligroïn und Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol und Aether löst. *γ-Ketodihydrochinolinhydrazon*, $C_{15}H_{13}N_3$, bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung beim Erhitzen molekularer Mengen von Phenylhydrazin und γ-Ketodihydrochinolin; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, hellgelben, leicht in Aether, etwas schwieriger in Alkohol löslichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 168° [1]). — Durch Reduction trockener *Pyranilpyroïnsäure* mit Zinkstaub und Eisessig entsteht nach Reissert die gegen Säuren und Alkalien sehr beständige, bei 143° schmelzende *Dihydropyranilpyroïnsäure*, $C_{11}H_{13}NO_3$, welche, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in *Dihydropyranilpyroïnlacton*, $C_{11}H_{11}NO_2$, übergeht; letzterer Körper soll sich auch

---

1) Reissert nimmt an, es gehe der Bildung des γ-Ketodihydrochinolins eine Umlagerung der β-Anilpropionsäure, [C_6H_5N]CH–CH_2–COOH, in β-Anilidoacrylsäure, [C_6H_5NH]CH=CH–COOH, JB. f. 1887, 1951, voraus. Seine Erwägungen führen Ihn zu dem Schlusse, dafs das aus Acetessigäther und Anilin entstehende Product, JB. f. 1887, 1046 (Conrad und Limpach), nicht die Formel eines *Phenylamidocrotonsäure-Aethyläthers*, sondern eines *β-Anilbuttersäure-Aethyläthers*, [C_6H_5N]C(CH_3)–CH_2–COOC_2H_5, besitze, resp. bei der Bildung eines Chinolinderivates in einen solchen übergehe. Dem *γ-Oxychinaldin* kommt alsdann die Pseudoform C_6H_4=[–N=C(CH_3)–CH_2–CO–] zu, deren Uebergang in die Modification C_6H_4=[–N=C(CH_3)–CH=C(OH)–] selbstverständlich wäre. Er hält es für erwiesen, dafs das γ-Oxychinaldin sich von einem Chinolin [Formel, N], das *γ-Ketodihydrochinolin* aber von einem *Dihydrochinolin* [Formel, NH] ableitet, Verhältnisse, welche für die von Lellmann aufgestellte Hypothese sprechen, dafs der Pyridinring im Chinolin resp. dessen Derivaten bald in der einen oder der anderen der beiden Formen [Formel, N] und [Formel, N] existire. Vgl. JB. f. 1887, 995.

durch Destillation von *Pyranilpyroïnsäure* mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom bilden. Ferner will Reissert beim Bromiren der Dihydropyranilpyroïnsäure in wässeriger Lösung *Desoxypyranilpyroïnsäuredibromid*, $C_{11}H_{11}NO_2Br_2$, aus diesem durch Erwärmen mit Natronlauge die bei 165° schmelzende *Monobromdesoxypyranilpyroïnsäure*, $C_{11}H_{10}NO_2Br$, und durch Reduction von letzterer mittelst Natriumamalgam *Desoxypryanilpyroïnsäure*, $(C_{11}H_{11}NO_2)_2 . 3H_2O$, erhalten haben. — Derselbe beschrieb ferner[1], allerdings ohne alle Gewähr für die Richtigkeit der gewählten Namen resp. Formeln, einige aus der *Anilidobrenzweinsäure* darstellbare *Pyridinabkömmlinge*. Als *N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α₁-dimethyl - β - anilido - α₁ - tetrahydropyridincarbonsäurelacton* [2]),

$N[C_6H_5]-CO-C(CH_3)[NHC_6H_5]-C(O)=CH-C(CH_3)(CO)$

$= C_{20}H_{18}N_2O_3$, bezeichnete Derselbe einen beim Erhitzen der genannten Säure auf 170 bis 180° neben Pyranilpyroïnlacton entstehenden Körper. Behufs Trennung beider Verbindungen empfiehlt Er, die Reactionsmasse mit Aether aufzunehmen, das aus letzterem hinterbleibende Gemisch gelblicher Nadeln und kleiner weißer Krystallblättchen mit demselben Lösungsmittel auszuwaschen, die ätherischen Auszüge zu verdunsten, den so gewonnenen Rückstand durch Digeriren mit verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme von Pyranilpyroïnlacton (Citraconanil) zu befreien und zusammen mit dem früher beim Waschen mit Aether ungelöst gebliebenen Theil aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Die Verbindung bildet unter diesen Umständen harte, weiße, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 135°, aus ätherischer Lösung farblose Täfelchen, die nach Fock dem monosymmetrischen Krystallsystem angehören: $a : b : c = 0{,}5109 : 1 : 0{,}8069$; $\beta = 89° 22'$. Beobachtete Formen: (010), (111), $(\bar{1}11)$, (101), $(\bar{1}21)$. Gemessene Winkel: $(111) : (1\bar{1}1) = 46° 46'$, $(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 47° 8'$, $(111) : (\bar{1}11) = 101° 8'$, $(111) : (11\bar{1}) = 59° 8'$, $(\bar{1}11) : (101) = 67° 3'$, $(\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{2}1) = 82° 8'$, $(\bar{1}21) : (101) =$ ca. 71°.

---

[1]) Ber. 1888, 1385. — [2]) In der Originalabhandlung steht irrthümlich . . . . β_1-tetrahydro etc.

Das in siedendem Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Aether schwer, in Ligroïn und Wasser nicht lösliche Lacton verwandelt sich beim Kochen mit Natronlauge allmählich in das Natriumsalz der *N-Phenyl-α-γ-diketo-β-α₁-dimethyl-β-anilido-α₁-piperidincarbonsäure*, $\underline{N[C_6H_5]-CO-C(CH_3, NHC_6H_5)-CO-CH_2-C}(CH_3)$ $(COOH) = C_{20}H_{20}N_2O_4$, welche sich bei genauem Neutralisiren der Lösung mit Schwefelsäure als rein weifse, käsige Masse abscheidet. Durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Fällen gereinigt, bildet die Säure ein rein weifses, mikrokrystallinisches Pulver; sie schmilzt bei 150°, löst sich sehr leicht in überschüssigen Mineralsäuren, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, schwerer in Wasser und Chloroform, dagegen nicht in Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff und verwandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in ihr *Lacton*. Die *Salze* sind mit Ausnahme des in seideglänzenden Blättchen krystallisirenden *Natriumsalzes*, $C_{20}H_{19}N_2O_4Na$, sehr zersetzlich, z. B. das in schönen, weifsen Krystallflocken ausfallende *Silbersalz*. Fügt man zu einer Lösung der Säure in verdünnter Schwefelsäure eine solche von Kaliumnitrit in Wasser und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus absolutem Alkohol um, so erhält man weifse, glänzende, bei 204° schmelzende Blättchen einer in Aether, Ligroïn und Alkohol sehr schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslichen Substanz, nach Reissert: *N-Phenyl-α-γ-diketo-β-α₁-dimethyl-β-nitrosanilidotetrahydropyridin*, $\underline{N[C_6H_5]-CO-C[N(NO)C_6H_5](CH_3)-CO-CH=C}(CH_3)$. Bei Einwirkung metallischen Natriums auf die siedende, alkoholische Lösung des Körpers bildet sich unter Auftreten eines lebhaft an Pyridinbasen erinnernden Geruchs und unter Abspaltung von Anilin ein noch stickstoffhaltiges Reactionsproduct. — Die theoretischen Erörterungen über die Bildung fraglicher Pyridinderiate, aus Anilidobrenzweinsäure können hier nicht wiedergegeben werden; erwähnt sei aber die Beobachtung, dafs bei der Condensation genannter Säure immer *Glycolsäure* entsteht.

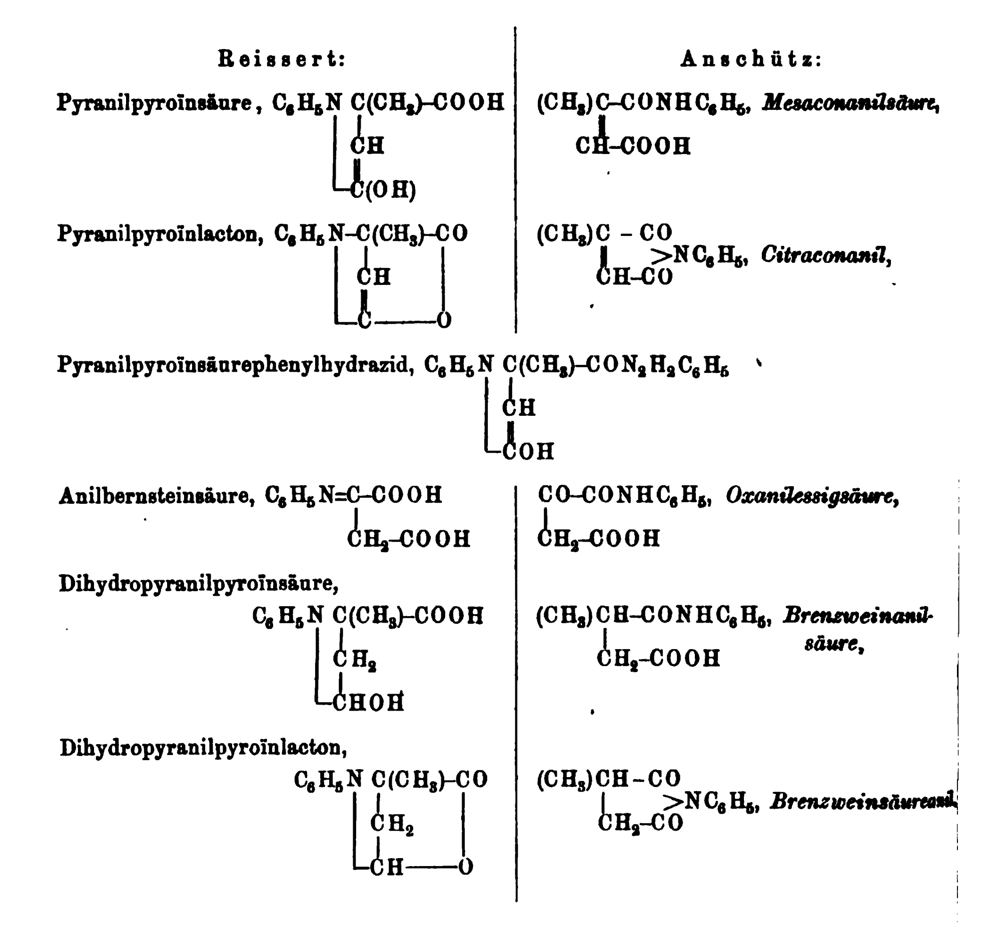
R. Anschütz[1]) unterzog, später in Gemeinschaft mit

[1]) Ann. Chem. **246**, 115.

F. Hensel [1]), sowohl die obigen Versuche als auch die theoretischen Schlufsfolgerungen Reissert's einer Kritik, worauf von beiden Seiten weitere Veröffentlichungen [2]) erfolgten. Nach Anschütz mufs die Anilsäure, welche sich beim Vermischen abgekühlter Lösungen von Citraconsäureanhydrid mit Anilin abscheidet [3]) und identisch ist mit der aus Citraconanil durch Natronlauge oder Barytwasser entstehenden Anilsäure (da dieselbe beim Verseifen mittelst Salzsäure oder Alkalien stets Mesaconsäure liefert) als *Mesaconanilsäure*, nicht aber, wie dies von Gottlieb [4]) geschehen, als *Citraconanilsäure* bezeichnet werden. Die Bildung des *Citraconanils* (Pyranilpyroïnlactons) beim Erhitzen von Citraconsäure und Anilin erfolgt nach Reissert derart, dafs durch einfache Addition zunächst *β-Anilidobrenzweinsäure* entsteht, die dann in *Pyranilpyroïnsäure* (*Mesaconanilsäure*) resp. deren *Lacton* (*Citraconanil*) und in Wasser zerfällt: $C_6H_5NH_2 + (COOH)C(CH_3)=CH-COOH = [C_6H_5NH]C(CH_3, COOH)-CH_2-COOH = [C_6H_5N]C(CH_3, COOH)-CH_2-CO$ resp. $[C_6H_5N]C(CH_3, COOH)-CH=C(OH) + H_2O$ etc.; Anschütz giebt für die Bildung der *Mesaconanilsäure* aus Citraconsäureanhydrid die einfache Gleichung $[C_3H_4(CO)_2]=O + C_6H_5NH_2 = (CH_3)C(CONHC_6H_5)=CH-COOH$. Auf Grund dieser verschiedenen Auffassung ziehen beide Forscher auch abweichende Schlüsse bezüglich des Verlaufs der übrigen Reactionen, wie aus folgender Gegenüberstellung der von Ihnen für ein und denselben Körper gewählten Bezeichnungen resp. Formeln hervorgeht.

---

[1]) Ann. Chem. 248, 269. — [2]) Ber. 1888, 1942, 3252, 3257. — [3]) JB. f. 1887, 1953. — [4]) JB. f. 1851, 394.



Die Identität der *Dihydropyranilpyroïnsäure* und *Brenzweinanilsäure* einer-, des *Dihydropyranilpyroïnlactons* und des *Brenzweinsäureanils* andererseits wurde von Anschütz experimentell bewiesen. Drei Präparate von *Brenzweinanilsäure*, dargestellt: 1. durch Vermischen äquimolekularer Mengen *Brenzweinsäureanhydrid* und Anilin, gelöst in trockenem Chloroform; 2. durch Reduction von *Mesaconanilsäure* (Pyranilpyroïnsäure) — aus *Citraconanil* und Barytwasser bereitet — mit Natriumamalgam; 3. durch Reduction von *Mesaconanilsäure* — aus *Citraconsäureanhydrid* und *Anilin* — ebenfalls mit Natriumamal-

gam, schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Waser übereinstimmend bei 143°, die daraus gewonnenen *Anile* sämmtlich bei 103°. Nach Anschütz und Hensel[1]) bestand das von Reissert durch Einwirkung von Bromwasser auf eine verdünnte wässerige Lösung von Dihydropyranilpyroïnsäure (Brenzweinanilsäure) angeblich erhaltene *Desoxypyranilpyroïnsäuredibromid* aus einem Gemisch von Tribromanilin und *Brenzwein-p-bromanilsäure*, seine *Monobromdesoxypyranilpyroïnsäure* aus nicht ganz reiner *Brenzwein-p-bromanilsäure* und die sogenannte *Desoxypyranilpyroïnsäure* wahrscheinlich aus etwas verunreinigter *Brenzweinanilsäure*. Sie schließen dies aus der Thatsache, daſs Brenzweinanilsäure, welche in heiſsem Wasser beträchtlich löslicher ist als in kaltem — 1 g bleibt in der Kälte in 200 ccm Wasser gelöst — in dieser Concentration mit Bromwassser (ca. 1 ccm Brom : 100 ccm Wasser) behandelt, Ihnen anfangs immer [1,2,4,6]-*Tribromanilin* und *Brenzwein-p-bromanilsäure*, $C_{11}H_{12}BrO_3N$, lieferte, die sich mittelst kalter, verdünnter Natronlauge, oder nach dem Trocknen des Niederschlags im Exsiccator, durch kochendes Chloroform trennen lassen. Die *Brenzwein-p-bromanilsäure*, eine silberglänzende, mikrokrystallinische Masse, löst sich schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol sowie in Aether, und schmilzt bei 158 bis 158,5°. (Reissert's Monobromdesoxypyranilpyroïnsäure bei 165°.) Die Bildung von Tribromanilin wird vermieden, wenn man statt der Brenzweinanilsäure deren *Natriumsalz* in verdünnter, neutraler, wässeriger Lösung bromirt. — Schlieſslich haben Anschütz und Hensel noch das Verhalten der drei bei der Einwirkung von Brom auf Anilin entstehenden gebromten Derivate gegen *Brenzweinsäureanhydrid* untersucht, indem Sie die sehr verdünnte Lösung des letzteren in Benzol mit einer Benzollösung der äquimolekularen Menge des gebromten Anilins vermischten. [1,4]-*Monobromanilin* lieferte die oben beschriebene *Brenzwein-p-bromanilsäure*, welche, in Chloroform suspendirt, mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in *Brenzwein-p-bromanil*, einen gut krystallisirenden, in heiſsem Chloroform

---

[1]) l. c.

leicht löslichen Körper, übergeht. [1, 2, 4]-*Dibromanilin* vom Schmelzpunkt 78 bis 79° verbindet sich unter den angegebenen Umständen mit dem Anhydrid erst nach 24stündigem Stehen zu *Brenzweindibromanilsäure*, $C_{11}H_{11}Br_2NO_3$; *Tribromanilin* endlich reagirt mangels basischer Eigenschaften nicht mit *Brenzweinsäureanhydrid.*

W. Roser[1]) hat die bei der Einwirkung von (8 Thln.) concentrirter Schwefelsäure auf *Benzylacetessigäther* entstehende, von H. v. Pechmann[2]) als *Dihydronaphtoësäure* beschriebene *γ-Methylinden-β-carbonsäure*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-CH_2-]{\equiv}C(COOH)$, näher untersucht[3]). Derselbe empfiehlt, die nach mehrstündigem Stehen durch Eingiefsen in Wasser abgeschiedene Säure ohne zu filtriren in Aether aufzunehmen und nach dem Abdestilliren des letzteren aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren. Sie bildet kleine, weifse, bei 200° schmelzende Nädelchen, die in Wasser beinahe unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich sind. Aus Eisessig krystallisirt die Säure in kleinen, glänzenden, an der Luft und auch in Berührung mit Alkohol oder Wasser, unter Verlust der Essigsäure, trübe werdenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_2 . C_2H_4O_2$. Die Methylindencarbonsäure zerfällt bei längerem Erhitzen in Kohlensäure und *Methylinden*[4]), beim Schmelzen mit Kalihydrat und etwas Wasser färbt sich die Schmelze blau mit grüngelbem Metallglanz, es bildet sich ein in stark alkalischer Lösung beständiges, blaues *Kaliumsalz*; beim Verdünnen verschwindet die blaue Färbung, welche auch auftritt, wenn man die Säure mit concentrirtem Alkali und besser auch etwas Braunstein erwärmt. Der in Alkohol und Aether leicht lösliche *Methyläther* krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, glänzenden, bei 78° schmelzenden Nadeln; derselbe kann mittelst des Salzsäureverfahrens oder aus dem lichtbeständigen, in Wasser unlöslichen, pulverigen *Silbersalz* dargestellt werden. — Das bei

---

[1]) Ann. Chem. 247, 157. — [2]) JB. f. 1883, 1218. — [3]) Möglicherweise entspricht die Constitution der Säure nicht obiger, sondern der Formel $C_6H_4{=}[-C(CH_3)-, -CH-]{=}CH(COOH)$ (die beiden C durch einen Strich verbunden). — [4]) v. Pechmann's *Dihydronaphtalin.*

der Destillation der Säure mit Natronkalk in beinahe theoretischer Ausbeute entstehende, durch Destillation über Natrium zu reinigende *γ-Methylinden*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -CH_2-)\equiv CH$, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet zwischen 205 bis 206° (nach v. Pechmann zwischen 199 bis 201°). Dasselbe färbt sich an der Luft gelb und absorbirt begierig Sauerstoff unter Bildung eines harzartigen Körpers. Der an der Luft veränderte Kohlenwasserstoff entwickelt mit Natrium Wasserstoff. In Chloroform gelöstes Methylinden verbindet sich mit Brom (1 Mol.) unter Entwickelung von Bromwasserstoff zu einem flüssigen, leicht zersetzlichen, mit Wasserdampf flüchtigen *Bromproduct*; durch concentrirte Schwefel- oder heifse concentrirte Salzsäure verharzt es. Methylhydrinden konnte Roser durch Reduction mit Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol nicht erhalten; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1,7) im Rohr auf 170 bis 180° gewann Er eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, leicht in Aether, schwer in Alkohol lösliche, pulverige *Substanz*, doch liefs sich nicht entscheiden, ob ein Reductionsproduct oder nur ein Polymeres des Methylindens vorlag. Methylindencarbonsäure liefert beim Stehen über Brom *γ-Methylinden-β-carbonsäuredibromid*, $C_6H_4=[-CBr(CH_3)-, -CH_2-]=CBr(COOH)$, aus Aether weifse, bei 215° unter Zersetzung schmelzende Krusten. Der *Methyläther*, $C_{10}H_9Br_2(COOCH_3)$, bildet lange, in Methylalkohol schwer lösliche, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Erwärmt man mit Eisessig übergossene Methylindencarbonsäure nach Zusatz von (1 Mol.) Brom, so bildet sich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein dicker Brei von *α-Monobrom-α-methylindencarbonsäure*, $C_6H_4=[-CBr(CH_3)_{[\alpha]}-, -CH_{[\gamma]}=]\equiv C(COOH)_{[\beta]}$. Diese Säure krystallisirt aus Eisessig in kleinen, weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 245°, löst sich schwer in Alkohol und Benzol, nicht in Aether und Wasser; durch Natriumcarbonat oder Natronlauge geht sie in eine *halogenfreie Verbindung* über. Der *Methyläther* der Brommethylindencarbonsäure, kleine, flache, in Alkohol und Aether leicht lösliche Kryställchen vom Schmelzpunkt 98 bis 100°, entsteht bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf in Chloroform gelösten *γ-Methylindencarbon-*

säure-Methyläther und Umkrystallisiren des aus dem Chloroform hinterbleibenden Rückstandes, sowie bei der Esterification der *Brommethylindencarbonsäure* mittelst Bromwasserstoff. Wendet man dagegen zu diesem Zweck gasförmige Chlorwasserstoffsäure an und kocht schliefslich einige Zeit am Rückflufskühler, so erhält man merkwürdiger Weise lange, seideglänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln von *Monochlormethylindencarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_8Cl(COOCH_3)$, Schmelzpunkt 84°. Dieser und der entsprechende gebromte Aether liefern in alkoholischer Lösung mit Ammoniak nach längerem Stehen nur eine flockige Ausscheidung, mit Natronlauge entsteht dagegen bald — in der Wärme sofort — eine prachtvoll blaue Färbung und allmählich ein pulveriger Niederschlag; erstere verschwindet auf Zusatz von Wasser; bei längerem Stehen wird die Lösung grünblau, schliefslich braun. Die Einwirkungsproducte der Natronlauge sind *halogenfreie*, amorphe, gelbbraune, schwer lösliche *Körper*. — Durch Eintragen eines grofsen Ueberschusses von Natriumamalgam in eine kochende, alkalische Lösung der Methylindencarbonsäure erhielt Roser die *γ-Methylhydrinden-β-carbonsäure*, $C_6H_4=[-CH(CH_3)-, -CH_2-]=CH(COOH)$. Dieselbe schmilzt bei 80°, destillirt unzersetzt zwischen 300 bis 310°, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln. Bei längerem Kochen der Säure bildet sich Wasser und ein öliger Körper (Anhydrid?), der beim Behandeln mit Alkalien wieder in die Säure übergeht. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, ist ein beständiges, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr leicht lösliche *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba . 4 H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Å. G. Ekstrand[1]) hat Seine früheren[2]) Mittheilungen über *Naphtoësäuren* zusammengefafst und ergänzt. Nachzutragen ist Folgendes: Zur Darstellung der Säuren nach dem von Witt[3]) angegebenen Verfahren bedient man sich zweckmäfsig eines

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 139, 241. — [2]) JB. f. 1879, 726; f. 1884, 1276, 1313; f. 1885, 1538, 1540, 1542; f. 1886, 1496; f. 1887, 2143, 2145. — [3]) JB. f. 1873, 641.

flachen, gufseisernen Apparates[1]); die beste Ausbeute an rohen Nitrilen liefert ein gut getrocknetes Gemisch von 700 g *Natrium-naphtalinsulfonat*[2]) und 500 g gelbem Blutlaugensalz. Von dem mit Wasser gewaschenen Rohproduct wird nur der bei nochmaliger Destillation zwischen 280 bis 311° übergehende Antheil, welcher bei starkem Abkühlen fast reines *α-Naphtonitril* abscheidet, auf Naphtoësäuren weiter verarbeitet. Die Nitrile werden zu diesem Zweck nach Merz und Mühlhäuser[3]) mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge etwa zwei Stunden lang auf 130 bis 140° im Digestor erwärmt, die Mischung von α- und β-naphtoësaurem Natrium mit Salzsäure behandelt, die gefällten Säuren mit Kalkwasser gekocht — wobei das Calcium-β-naphtoat gröfstentheils ungelöst bleibt — die Calciumsalze zersetzt und die Säuren getrocknet. Zur Gewinnung der *β-Naphtoësäure* eignet sich das fabrikmäfsig dargestellte β-naphtalinsulfonsaure Natrium vorzüglich; wegen der im Rohnitril enthaltenen *Dicyan-naphtaline* ist auch hier nur der bei nochmaliger Destillation bis zu etwa 310° übergehende Antheil weiter zu verarbeiten. Man laugt das Product der Verseifung mit einer gröfseren Menge Wassers aus, läfst die Lösung bis zur vollständigen Klärung stehen und dampft das Filtrat bis zur Krystallisation ein. Die aus dem Natriumsalz gewonnene β-Naphtoësäure ist fast rein. — Das durch sechs- bis achtstündiges Kochen von α-Naphtonitril mit alkoholischer Kalilauge darstellbare *α-Naphtamid*, $C_{10}H_7CONH_2$, schmilzt bei 203°[4]) und bleibt selbst beim Kochen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, worin es sich löst, unverändert. Sowohl das Amid als auch das α-Naphtonitril lassen sich mittelst alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlichem Druck schwieriger verseifen, als die entsprechenden β-Verbindungen; kleine Mengen des α-Nitrils liefern bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 160° im Einschmelzrohr ganz reine

[1]) Siehe die Originalabhandlung. — [2]) Statt des Natrium- läfst sich auch Kaliumnaphtalinsulfonat anwenden. — [3]) JB. f. 1869, 481; f. 1870, 704. — [4]) v. Rakowski, JB. f. 1872, 744, gab den Schmelzpunkt der nicht ganz reinen Verbindung zu 128°, A. W. Hofmann, JB. f. 1868, 634, zu 204° (corr.) an.

Naphtoësäure. — Die Ausbeute an *Monochlor-α-naphtonitril* [1]) ist wesentlich gröfser, wenn das α-Naphtonitril statt in Eisessig-, in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von etwas Jod chlorirt wird; durch Umkrystallisiren des aus dem Lösungsmittel hinterbleibenden, mit schwefliger Säure behandelten Rückstandes aus Alkohol gewinnt man die Verbindung in grofsen, gelben, wenn zur Darstellung Eisessiglösung verwendet wurde, dagegen in weifsen Nadeln. Das Nitril liefert bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge das auch in warmem Alkohol schwer lösliche *Amid* der *Monochlor-α-naphtoësäure* [2]), $C_{10}H_6ClCONH_2$, Blätter oder Tafeln vom Schmelzpunkt 239°. Beim Einleiten von Chlorgas in eine heifse, eisessigsaure Lösung des α-Naphtonitrils bilden sich auch *höher chlorirte Derivate*, dagegen gelingt es selbst bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid nicht, reines *Monochlor-α-naphtonitril* resp. die entsprechende *Säure* weiter zu chloriren, weshalb Ekstrand annimmt, die gegenseitige [1, 4']-Stellung [3]) des Chloratoms und der Carboxylgruppe wirke einer weiteren Substitution entgegen. — Eine *Monochlor-α-naphtoësäure* [1, 1'] vom Schmelzpunkt 167° erhielt Derselbe aus der entsprechenden *Monoamido-(Periamido-)α-naphtoësäure* durch Diazotiren und Zersetzen des Diazochlorids mittelst einer siedend heifsen, chlorwasserstoffsauren Lösung von Kupferchlorür, in untergeordneter Menge neben der *isomeren Säure* auch beim Chloriren der *α-Naphtoësäure* in Eisessiglösung. Mit Hülfe des Natriumsalzes gereinigt, krystallisirt die Verbindung aus schwachem Weingeist und sublimirt in tafelförmigen Krystallen. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca.2H_2O)$, bildet harte, lange, tafelförmig vereinigte Nadeln, die sich in etwa 42 Thln. Wasser gewöhnlicher Temperatur lösen. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_6ClCO_2C_2H_5$, welcher aus Alkohol ebenfalls in harten, langen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 50°. — Als Ekstrand eine mit etwas Jod versetzte Lösung der Monochlor-α-naphtoësäure [1, 1'] mit Chlor sättigte, hierauf erhitzte und einige Zeit stehen liefs, schieden sich Krystallschuppen

---

1) JB. f. 1884, 1277. — 2) JB. f. 1884, 1277. — 3) Nach der von Beilstein gebrauchten Bezeichnungsweise.

einer in Alkohol sehr leicht löslichen, zwischen 186 bis 187° schmelzenden *Dichlor-α-naphtoësäure*, [COOH, Cl, Cl = 1, 1', 4'] $C_{10}H_5Cl_2COOH$, aus; dieselbe Säure bildet sich auch beim directen Chloriren der *α-Naphtoë-*, und indirect aus der *Monochlormonoamido-α-naphtoësäure* (S. 2062) durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor. Das *Calciumsalz* der Dichlorsäure, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ca.2H_2O$, krystallisirt in langen, farblosen, auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen, der *Aethyläther*, $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$, aus Alkohol in feinen, bei 61° schmelzenden Nadeln. Aus dem Umstande, dafs es nicht gelingt, die [1,4']-Monochlornaphtoësäure, Schmelzpunkt 245°, direct höher zu chloriren, schliefst Ekstrand, dafs von den bei der Einwirkung von Chlor auf α-Naphtoësäure entstehenden Monochlorderivaten nur die Perichlornaphtoësäure in die Dichlornaphtoësäure übergehe. — Eine *Trichlor-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_4Cl_3COOH$, gewann Derselbe, als Er die beim Chloriren der α-Naphtoësäure erhaltene essigsaure Mutterlauge vom Chlorderivat [1, 4'] bei Siedhitze anhaltend mit Chlor behandelte, die Lösung erwärmte, den auf Zusatz von Wasser entstehenden klebrigen Niederschlag mit Wasser und Calciumcarbonat kochte, die erkaltete Flüssigkeit filtrirte und die ausgefällte, auch in schwachem Weingeist sehr leicht lösliche Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirte. Dieselbe bildet kleine, farblose, zwischen 163 bis 164° schmelzende, vorher erweichende Nädelchen. — Eine *zweite Trichlornaphtoësäure* [1]) beobachtete Ekstrand bei einem Versuch, als Er den erwähnten klebrigen Niederschlag mit etwas Alkohol erwärmte; der sehr schwer lösliche Körper krystallisirte aus genanntem Lösungsmittel beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln. Die Ausbeute an Trichlornaphtoësäure ist sehr gering. — Der *Aethyläther* der *Monobrom-α-naphtoësäure* [2]), $C_{10}H_6BrCOOC_2H_5$ — wahrscheinlich [1,4'] — krystallisirt in farblosen, zwischen 48 bis 49° schmelzenden Tafeln. — Die schon beschriebenen *Mononitro-α-naphtoë-*

---

[1]) Der Schmelzpunkt dieser zweiten, nicht ganz reinen, durch erschöpfendes Chloriren einer heifsen Lösung von α-Naphtoësäure in Eisessiglösung gewonnenen Trichlorsäure lag bei 282° ca. — [2]) JB. f. 1886, 1497.

säuren[1]) lassen sich besser nach dem früher[2]) zur Darstellung der Nitro-β-naphtoësäuren benutzten zweiten Verfahren gewinnen. Der beim Digeriren des ausgewaschenen Productes mit Sodalösung hinterbleibende indifferente, bei 60° schmelzende Körper ist Aguiar's[3]) *Mononitronaphtalin.* Die Nitrosäuren vom Schmelzpunkt 239 resp. 215° werden in der früher angegebenen Weise, die noch in der alkoholischen Mutterlauge bleibenden, nicht unerheblichen Mengen derselben durch Esterificiren mit trockenem Chlorwasserstoff, wobei nur die schwer lösliche Säure in den Aethyläther übergeht, getrennt. Aus 100 g α-Naphtoësäure erhielt Ekstrand je ca. 30 g beider Säuren. Der *Aethyläther* der bei 215° schmelzenden Verbindung kann mit Hülfe des Silbersalzes dargestellt werden. Die Säure erfordert zur Lösung 21,5 Thle. käuflichen (?!) Alkohol oder 2590 (?) Thle.[4]) Wasser, das *Bleisalz*, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Pb \cdot H_2O$[5]), 248 Thle. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Wird die Nitrosäure in überschüssigem Ammoniak gelöst, die nicht zu concentrirte Lösung so lange mit Ferrosulfat in kleinen Portionen versetzt, bis der anfangs rostbraune Niederschlag bleibend eine schwach blauschwarze Farbe angenommen hat, und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat eine Weile stehen gelassen, so erfüllt sich dasselbe allmählich mit einer aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse von *Monoamido-α-naphtoësäure*[6]), deren *Calciumsalz*, $[(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca]_2 \cdot 19H_2O$, kleine, undeutlich krystallinische Aggregate feiner Nadeln bildet; Chlorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung des Natriumsalzes das *Chlorhydrat der Amidosäure*, $C_{10}H_6NH_2COOH \cdot HCl$, gleichfalls in feinen, farblosen Nadeln; dasselbe geht bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in *Naphtostyril*[7]) über. Letzterer Körper entsteht auch beim Auflösen der Amidosäure

---

[1]) JB. f. 1885, 1538 ff. — [2]) Daselbst, S. 1540. — [3]) JB. f. 1872, 418; nach Aguiar liegt der Schmelzpunkt bei 61°. Ekstrand reinigte die Verbindung durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol. — [4]) In der JB. f. 1885, 1538 citirten Abhandlung steht 259 Thle. Wasser. — [5]) JB. f. 1885, 1539. — [6]) Daselbst. — [7]) JB. f. 1885, 1539 (Amido-α-naphtoïd), wo der Schmelzpunkt um 2° niedriger angegeben ist; f. 1886, 1496.

selbst in Alkohol oder beim Erhitzen derfelben mit Wasser; er krystallisirt, am besten aus nicht zu starkem Weingeist, in feinen, grünlichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. — *Benzoylnaphtostyril*, $C_{10}H_6$=(–N[CO–C_6H_5]–CO–), bildet aus siedendem Eisessig oder Alkohol farblose, bei 170° schmelzende Nädelchen; beim Erwärmen mit schwacher Natronlauge geht es in *Benzoylamido-α-naphtoësäure* über, deren *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6$(COOH, $NHCOC_6H_5$).HCl, durch Salzsäure in feinen Nädelchen, Schmelzpunkt 178°, abgeschieden wird. Die *Amidosäure* selbst erhielt Ekstrand durch Versetzen einer Lösung ihres Chlorhydrats in sehr wenig Ammoniak mit Essigsäure als krystallinischen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag. — *α-* resp. *β-Naphtoylnaphtostyril*, $C_{10}H_6$=[N($COC_{10}H_7$)–CO–], entstehen beim Erhitzen von Naphtostyril mit α- oder β-Naphtoylchlorid zuerst auf dem Wasserbade, schliefslich kurze Zeit über freiem Feuer. Die *α-Verbindung* geht beim Auskochen des Productes mit Alkohol — unter Zusatz von Thierkohle — in Lösung; aus dem Filtrat krystallisirt eine mechanisch nicht trennbare Mischung von Körnern und kurzen Nadeln; dieselben Formen erscheinen auch nach wiederholtem Umkrystallisiren theils aus Eisessig, theils aus Alkohol und besitzen dann beide den Schmelzpunkt 150° [1]). Das *β-Naphtoylnaphtostyril* erhielt Ekstrand durch Auflösen des mit Alkohol ausgekochten Rohproductes in siedendem Eisessig in feinen, bei 197 bis 198° schmelzenden Nadeln, die *β-Naphtoylamido-α-naphtoësäure* durch Fällen der bei längerem Kochen des β-Naphtoylnaphtostyrils mit Alkali entstehenden Lösung mit Essigsäure; sie krystallisirt aus Aether in kleinen, bei 172° schmelzenden, vorher erweichenden Nadeln. — Das *Calciumsalz* der schon früher beschriebenen *Monochlormononitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 224 bis 225° [2]), $(C_{10}H_5ClNO_2CO_2)_2Ca$ $.3H_2O$, bildet feine Nadeln. — Ekstrand hat ferner beobachtet, dafs sich die bei 215° schmelzende *Mononitro-α-naphtoësäure* (s. o.) gegen Bromwasserstoff ähnlich verhält wie gegen Chlorwasserstoff-

---

[1]) Ursprünglich schmelzen die Körner bei 110°, die Nadeln bei 152°. — [2]) JB. f. 1885, 1542.

säure; von Jodwasserstoff aber zu Naphtostyril[1]) reducirt wird. Erhitzt man die Verbindung mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,49 im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 160 bis 170°, so bilden sich reichliche Mengen von *Dibromnaphtostyril*[2]); diese in feinen Nadeln sublimirende Verbindung erhält man am besten durch Einwirkung von Brom auf eine warme, jodhaltige Lösung von Naphtostyril in Eisessig, Behandeln des Rohproductes mit Schwefeldioxyd, Auswaschen mit kochendem Alkohol und Umkrystallisiren aus solchem oder Eisessig. Dibromnaphtostyril geht beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in *Dinitronaphtostyril* (s. u.) über. Eine in der Kälte mit etwas Salpetersäure (1,42) versetzte Lösung von Naphtostyril in Eisessig erstarrt beim Erhitzen auf dem Wasserbade fast momentan zu einem Gemisch zweier *Mononitronaphtostyrile*, $C_{10}H_5NO_2=(-NH-CO-)$; das eine nach dem Auskochen mit Alkohol hinterbleibende Nitroderivat krystallisirt aus Eisessig in orangegelben, bei ca. 300° schmelzenden Nadeln, die isomere Verbindung, deren Schmelzpunkt bei ca. 235° liegt, in hellgelben Nädelchen[3]). Das bei 300° schmelzende Mononitronaphtostyril geht durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure in *salzsaures Monoamidonaphtostyril*, $C_{10}H_5(NH_2)=(-NH-CO-).HCl$, über, feine, gelbe, oberhalb 290° schmelzende Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind. Das aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak fällbare, auch in heifsem Wasser lösliche *Amidonaphtostyril* krystallisirt aus Alkohol in breiten, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 239 bis 240°; bei der Behandlung mit Kupferchlorür und Kaliumnitrit nach Sandmeyer[4]) geht es in *Monochlornaphtostyril* (*Chloramido-α-naphtoïd*[5])) über. Der Schmelzpunkt eines aus dem bei 300° schmelzenden Mononitronaphtostyril durch Kochen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,43) erhaltenen *Dinitroderivates* konnte, weil zu hoch liegend, nicht bestimmt werden. Ein oberhalb 290° schmelzendes, mit dem aus Dibromnaphtostyril gewonnenen (S. 2058), wahrschein-

---

[1]) l. c. — [2]) JB. f. 1886, 1497. — [3]) Die Ausbeute war sehr gering. — [4]) JB. f. 1884, 467. — [5]) JB. f. 1885, 1542.

lich identisches *Dinitronaphtostyril*, $C_{10}H_4(NO_2)_2=(-NH-CO-)$, erhielt Ekstrand, als Er *Naphtostyril* mit rauchender Salpetersäure übergofs, die Masse nach Ablauf der Reaction auf dem Wasserbade erhitzte, den auf Zusatz von Wasser entstandenen Niederschlag mit Ammoniak digerirte, den Rückstand in kochendem Eisessig löste und die daraus erhaltenen kleinen, rhombischen Täfelchen mit Alkohol auskochte [1]. Essigsäureanhydrid wirkt auf Dinitronaphtostyril selbst bei 130 bis 140° unter Druck nicht ein. — In heifsem Eisessig gelöstes Naphtostyril wird durch Chromsäure zu *Naphtostyrilchinon*, $C_{10}H_4O_2=(-NH-CO-)$, oxydirt; mit Wasser gefällt, mit Alkohol ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet dieses Chinon lange, rothe, dem β-Naphtochinon sehr ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 278°. Aus der Thatsache, dafs *Naphtostyrilchinon* und *o-Toluylendiamin* in Eisessiglösung sich zu *Naphtostyril-toluchinoxalin*, $[C_{10}H_4(-NH-CO-)]N_2C_6N_3CH_3$, verbinden [2], folgt, dafs das Chinon einer der beiden Formeln [Strukturformeln: NH–CO, O, O] entspricht. Eine intensiv rothviolett gefärbte, in alkoholischer Lösung dargestellte Verbindung des *Naphtostyrilchinons* mit *Anilin* hat Ekstrand noch nicht rein erhalten. Beim Erhitzen des Chinons mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) bis zur vollständigen Lösung entsteht ein in kochendem Alkohol kaum, in siedendem Eisessig sehr schwer lösliches, daraus in breiten, orangerothen, gegen 285° unter starkem Aufblähen schmelzenden Nadeln oder Tafeln krystallisirender Körper: *Mononitronaphtostyrilchinon*, $[C_{10}H_3(NO_2)O_2]=(-NH-CO-)$. — Die *Mononitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 239° [3] ist in heifsem Wasser ziemlich, ihr *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NO_2)COONa.5H_2O$, auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen, gelben Nadeln.

---

[1] Die Verbindung ist darin noch schwerer löslich als in warmem Eisessig. — [2] Der Schmelzpunkt des noch nicht gereinigten Krystallpulvers lag oberhalb 290°. — [3] JB. f. 1879, 726; f. 1883, 1223 (Graeff); f. 1885, 1538, 1540; dieser JB., S. 2056.

Statt des von Graeff[1]) beschriebenen basischen *Baryumsalzes*, $5[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba]BaO.10H_2O$, dessen Darstellung Ekstrand nicht gelang, erhielt Derselbe gelbe, in kaltem Wasser ziemlich lösliche Nadeln des Salzes $[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba]_2.7H_2O$, und daraus mikroskopische Nadeln des *Bleisalzes*, $[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Pb]_2.11H_2O$. — Die früher[2]) erwähnte *Monoamido-α-naphtoësäure* scheint leicht in eine andere Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkt überzugehen; behandelt man sie mit kochendem Wasser, so erhält man einen bei 198 bis 199° schmelzenden *Körper*, beim Sublimiren gelbe, gegen 196° schmelzende Nadeln. — Das sehr leicht lösliche *Calciumsalz* der Amidosäure, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca.3H_2O$, bildet harte, schwach violett gefärbte, ihr *Acetylderivat*, die *Monoacetylamido-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_6NH(CH_3CO)COOH$, aus heifsem Alkohol mikroskopische Nadeln, die oberhalb 280° schmelzen. Letztere Verbindung geht, in Eisessig gelöst und mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) gelinde erwärmt, in *Mononitroacetamido-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(NO_2)NH(CH_3CO)COOH$, über; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt diese, eine weifslichgelbe Säure, bei 259°. Von den Salzen der oben erwähnten Amidosäure mit Mineralsäuren hat Derselbe untersucht: das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6NH_2COOH.HCl$, lange, schwach violettgelbe, oberhalb 290° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in warmem ziemlich und auch in Alkohol lösliche Nadeln, das in Alkohol sehr leicht lösliche, ebenfalls in langen, violetten, gegen 220° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirende *Nitrat*, das *Sulfat*, $(C_{10}H_6NH_2COOH)_2.H_2SO_4$, büschelförmig vereinigte, sich bei 280° anscheinend zersetzende, in Wasser und Alkohol schwerer als das Chlorhydrat lösliche Nadeln. — Die Einwirkung von Chlor auf eine mit etwas Jod versetzte heifse Eisessiglösung der obigen *Amido-α-naphtoësäure* verläuft im Wesentlichen entsprechend der Gleichung $C_{10}H_6NH_2COOH + 4Cl_2 + 2H_2O = C_{10}H_3O_2Cl_2COOH + NH_4Cl + 5HCl$. Beim Erwärmen des sich krystallinisch abscheidenden, fast chocoladebraunen Reactionsproductes[3]) mit Wasser, hinterbleibt *Dichlornaphtochinon-*

---

[1]) l. c. — [2]) JB. f. 1885, 1540. — [3]) Dasselbe scheint ziemlich

α-carbonsäure; sie wurde aus kochendem Eisessig umkrystallisirt und zur weiteren Reinigung durch Digestion mit Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt. Die aus dem Filtrat mittelst Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in langen, breiten, stumpfwinkelig zugespitzten, bei etwa 255° schmelzenden, violetten Nadeln [1]). Beim Auflösen der Dichlornaphtochinoncarbonsäure in Ammoniak, ja selbst schon beim Uebergiefsen damit, verliert die Säure das eine Atom Chlor; aus der erwärmten Lösung scheidet sich das *Diammoniumsalz* der *Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure* als zinnoberrother Niederschlag ab: $C_{10}H_3O_2Cl_2COOH + 3NH_3 + H_2O = C_{10}H_3O_2(ONH_4)ClCO_2NH_4 + NH_4Cl$. Das Salz krystallisirt aus starker, warmer Essigsäure fast unverändert in langen, beinahe chromsäureähnlichen Nadeln, die sich oberhalb 200° schwärzen. Mineralsäuren verwandeln das Diammoniumsalz dagegen in ein *saures Salz*, $C_{11}H_8ClNO_5$, nach Ekstrand $C_{10}H_3O_2(ONH_4)ClCOOH$. Dasselbe bildet feine, rothe, gegen 286° schmelzende Nadeln. Salzsäure fällt aus einer bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzten Lösung des sauren Salzes in schwacher Natronlauge die *Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure*, $C_{10}H_3O_2(OH)ClCOOH$, welche Verbindung auch durch Erwärmen der Dichlornaphtochinon-α-carbonsäure mit alkoholischer Kalilauge, Lösen des rothen, flockigen Niederschlages in Wasser und Eindampfen der angesäuerten Lösung erhalten werden kann. Die Oxysäure ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; sie krystallisirt aus Eisessig in gelbrothen, harten Blättern, aus Wasser, bei langsamer Krystallisation, in harten, orangegelben, rhombischen Tafeln, die bei 246° unter Aufblähen schmelzen [2]). Die *Ammoniakderivate* der *Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure* lösen

---

constant die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Cl_4N_2O_4 = C_{10}H_3O_2Cl_2COOH + 2NH_4Cl$ zu besitzen. — [1]) Nach der Elementaranalyse war die Verbindung noch nicht ganz rein, was darauf zurückzuführen ist, dafs die Dichlornaphtochinoncarbonsäure beim Behandeln mit Sodalösung Chlor abgiebt und ursprünglich wohl auch geringe Mengen höher gechlorter Producte enthielt. — [2]) Ein aus Eisessig umkrystallisirtes Präparat schmolz gegen 240°.

sich in Alkalilauge mit tief purpurrother Farbe, welche jedoch bald ins Braune übergeht. — Eine in breiten, bei 227° schmelzenden Prismen [1]) krystallisirende *Monochlormononitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5ClNO_2COOH$, gewann Derselbe, als Er *Perichlor-α-naphtoësäure* [1,1'] [2]) unter Kühlung mit rother rauchender Salpetersäure übergofs, das in üblicher Weise abgeschiedene Rohproduct mit Sodalösung digerirte, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte und den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte. Der aus dem Silbersalz dargestellte *Aethyläther* der neuen Säure bildet aus Alkohol weifsgelbe Schuppen vom Schmelzpunkt 84°. Diese selbst geht durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung in die entsprechende, aus dem Filtrat mittelst Essigsäure fällbare *Monochlormonoamido-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5ClNH_2COOH$, über, welche sich aus Alkohol in farblosen, bei 210° theilweise, oberhalb 285° aber vollständig schmelzenden Nadeln abscheidet. Ihr in Wasser ziemlich leicht lösliches *Chlorhydrat* krystallisirt besonders leicht aus stark salzsaurer Lösung in harten, langen Nadeln. Die Amidosäure wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert, während die aus der bei 224 bis 225° schmelzenden Monochlormononitro-α-naphtoësäure [3]) durch Reduction entstehende *isomere Verbindung* unter gleichen Umständen in das indifferente Monochlornaphtostyril übergeht. Löst man die *Dichlor-α-naphtoësäure*, (COOH, Cl, Cl : 1, 1', 4') [4]), in rother, rauchender Salpetersäure, erwärmt gelinde, behandelt das auf Zusatz von Wasser ausfallende Harz mit Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure, löst den gewaschenen Niederschlag in ganz wenig Eisessig, läfst das Lösungsmittel fast vollständig verdunsten und wäscht den Rückstand mit etwas Eisessig, so erhält man eine hellgelbe, gegen 165° schmelzende *Dichlormononitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_4Cl_2NO_2COOH$, welche ähnlich einer der Trinitro-α-naphtoësäuren (s. S. 2064) einen so intensiv bitteren Geschmack

---

[1]) Beim Umkrystallisiren wurden anfangs immer zweierlei Krystalle, rhombische Blätter und Nadeln, vom Schmelzpunkt 226° erhalten. — [2]) Dieser JB., S. 2054. — [3]) Daselbst, S. 2057. — [4]) Daselbst, S. 2055.

besitzt, dafs schon die geringste Spur lebhaften Ekel hervorruft. Es gelang Ekstrand nicht, aus dieser Säure einen krystallisirenden Aethyläther darzustellen. — Das *Natriumsalz* der bei 265° schmelzenden *Dinitro-α-naphtoësäure* [1]), $C_{10}H_5(NO_2)_2COONa . 6 H_2O$, bildet lange, gelbe, primatische Nadeln; das *Baryumsalz*, $\{[C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2]_2Ba\}_2 . 5 H_2O$, krystallisirt in kleinen, aus gelben Prismen bestehenden Aggregaten und ist in warmem Wasser, das Natriumsalz auch in kaltem leicht löslich. Die früher [2]) durch Reduction dieser Dinitrosäure erhaltene Substanz $C_{33}H_{18}N_6O_6$ (?) hält Derselbe, unter der Voraussetzung, dafs der darin enthaltene Schwefel ein integrirender Bestandtheil derselben sei, für ein *Sulfid* der *Diazinnaphtoësäure*, $\overset{VI}{S}\left[\begin{matrix}-N\\ -N\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5COOH\right]_3$, andernfalls käme dem Körper die Formel $\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5COOH$ (Diazinnaphtoësäure) zu. Die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die Dinitrosäure [3]) verläuft weniger glatt, wenn die Säure vorher in Eisessig gelöst wird; Ekstrand erhielt unter diesen Umständen neben dem *Chlorhydrat* des *Diamidonaphtalins* [1,1'] [4]) auch mehrere reducirte Säuren, in erster Linie *Diamido*-, und als deren Oxydationsproducte *Diimido*-, vielleicht auch *Oximidonaphtoësäure*. Die Darstellung der Diamidosäure selbst, welche in einer mit Ferrosulfat reducirten ammoniakalischen Lösung der Dinitrosäure vorhanden sein mufs, erscheint mit Schwierigkeiten verbunden. — Die ebenfalls früher [5]) beschriebene *isomere Dinitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 218°, welche aus heifsem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, liefert beim Sättigen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff neben wenig Schwefel eine kleine Menge eines rothen, krystallinischen Körpers, vermuthlich ein *Mononitronaphtostyril*. — Das *Calciumsalz* der dritten, bei 215° schmelzenden *Dinitro-α-naphtoësäure* [6]) krystallisirt in kleinen, zusammengeballten Nadeln. Die aus ihr dargestellte

---

[1]) JB. f. 1886, 1499. — [2]) JB. f. 1886, 1499; f. 1887, 2143. — [3]) Vgl. auch JB. f. 1887, 2145. — [4]) JB. f. 1874, 762; f. 1887, 2146. — [5]) JB. f. 1887, 2143. — [6]) JB. f. 1887, 2143.

Mononitroamido-α-naphtoësäure[1]) schmilzt gegen 110°. Das beim Erhitzen der Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure entstehende *Dichlorhydrat* der entsprechenden *Diamido-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(NH_2)_2COOH.2HCl$, scheidet sich aus der entzinnten, stark eingeengten Lösung in feinen, bei 250° unter Aufblähen schmelzenden Nadeln ab. Ekstrand glaubt auch die freie *Diamidosäure* in Gestalt kleiner, brauner, wie es scheint, unschmelzbarer Krystalle in Händen gehabt zu haben. Bezüglich der Constitution der Dinitrosäure vom Schmelzpunkt 215° ist es unzweifelhaft, daſs die zuletzt eingetretene Nitrogruppe eine β-Stellung einnimmt. — Der *Aethyläther* der *Trinitro-α-naphtoësäure*[2]), $C_{10}H_4(NO_2)_3COOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, braunen, bei 131° schmelzenden Prismen, das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2]_2Ca.5H_2O$, aus warmem Wasser in braunen, beim Trocknen (150 bis 160°) fast farblos werdenden Blättern oder Nadeln. — Das *Mononitro-α-naphtamid*, [1,1'][3]), ist in Eisessig, besonders warmem, leichter löslich als in kochendem Alkohol; mit Zinn und Salzsäure erhitzt, geht es, analog der entsprechenden Säure, in *Monochlornaphtostyril* über. — Das *Calciumsalz* der früher[4]) beschriebenen *Oxy-α-naphtoësäure*, $\{[C_{10}H_6(OH)CO_2]_2Ca\}_2.7H_2O$ — zu Tafeln vereinigte Nadeln — scheint beim Kochen in das in warmem Wasser unlösliche *neutrale Salz*, $C_{10}H_6OCO_2Ca$, überzugehen. — *Monochlornaptholacton*, $C_{10}H_5Cl{=}[-O-CO-]$[5]), bildet aus Eisessig gelblichweiſse, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184 bis 185° schmelzende Nadeln. Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge geht die Verbindung in das *Natriumsalz* der *Monochloroxy-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Cl(OH)COOH$, über; letztere scheidet sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als ein aus gelben, feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver ab, welches unter Aufblähen bei 190 bis 191° schmilzt. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium einen graugrünen Niederschlag des *neu-*

---

[1]) JB. f. 1886, 1499. — [2]) Daselbst, S. 1496. — [3]) Daselbst, S. 1500. — [4]) Daselbst, S. 1498. — [5]) In ähnlicher Weise dargestellt wie das Monobromnaphtolacton daselbst.

tralen Calciumsalzes, $C_{10}H_5ClOCO_2Ca$, der auch etwas *saures Salz*, $[C_{10}H_5Cl(OH)CO_2]_2Ca$, enthält[1]). — Ein *Mononitronaphtolacton*, $C_{10}H_5(NO_2)$=[–O–CO–], erhielt Ekstrand in feinen, gelben Nadeln, als Er Naphtolacton[2]) mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 unter Zusatz von etwas rother, rauchender Säure übergoſs, die Lösung gelinde erwärmte und die sich abscheidenden Krystalle nach Auskochen mit Alkohol aus siedendem Wasser umkrystallisirte[3]). Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus verdünnten Lösungen des Nitrolactons in warmer Natronlauge die *Mononitrooxy-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(NO_2, OH, COOH)$, in rhombischen, bei 242° schmelzenden Tafeln[4]) abgeschieden. Das auch in heiſsem Wasser sehr schwer lösliche *Calciumsalz*, $(C_{10}H_5NO_2OCO_2Ca)_2 . 11 H_2O$[5]), ist ein aus feinen, gelbrothen Nadeln bestehender Niederschlag. — Aus Ekstrand's Versuchen geht hervor, daſs in der α-Naphtoësäure die in dem anderen Benzolring mit Bezug auf die Carboxylgruppe befindlichen α-Stellen, also 1′ und 4′, der Substitution durch Chloratome oder die Nitrogruppe am leichtesten zugänglich sind; bemerkenswerth ist auch der Einfluſs, welchen die Stellung der eingetretenen Gruppe, besonders bei den Nitroderivaten, auf die Eigenschaften der Verbindungen ausübt.

R. Wolffenstein[6]) machte weitere Mittheilungen über die Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *α-Oxynaphtoësäure*[7]). Er hat die Darstellungsweise des fünffachchlorirten Phosphorsäureäthers[8]), dem Er jetzt den Namen *Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid* beilegt, inzwischen dahin verbessert, daſs das Einwirkungsproduct des Pentachlorids auf die α-Oxynaphtoësäure ohne Eiszusatz direct aus Ligroïn um-

---

[1]) Aus der Mutterlauge vom neutralen Salze scheidet sich beim Erwärmen noch mehr graugrünes Salz ab, welches auf eine Zersetzung der ursprünglichen Verbindung hindeutet. — [2]) JB. f. 1886, 1498. — [3]) Die analysirte Substanz war nicht ganz rein. — [4]) Denselben Schmelzpunkt besitzt das Nitrolacton, was darauf schlieſsen läſst, daſs beim Erhitzen der Säure Abspaltung von Wasser stattfindet. — [5]) Wahrscheinlich enthielt das Salz etwas saures Salz, $(C_{10}H_5NO_2OHCO_2)_2Ca$. — [6]) Ber. 1888, 1186. — [7]) JB. f. 1887, 2151. — [8]) Daselbst.

krystallisirt wird, wodurch die Ausbeute auf das Vierfache (60 Proc. der theoretischen) steigt. Bei mehrtägigem Erhitzen des Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorids im Luftbade auf 90° bis zur Gewichtsconstanz, oder bei dreiwöchentlichem Stehen des Chlorids über Wasser, geht dasselbe unter Abspaltung von Salzsäure in die chlorfreie *α-Oxynaphtoëphosphorsäure*, $PO\equiv[=(OH)_2, -OC_{10}H_6COOH]$, über[1]. Man löst zur Reinigung in Aceton, versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Benzol und destillirt das Aceton ab. Die neue, in feinen, weifsen Nädelchen krystallisirende Verbindung kann im trockenen Zustande wochenlang aufbewahrt werden, in wässeriger Lösung zersetzt sie sich schon nach einer Stunde in *α-Oxynaphtoë-* und *Phosphorsäure*. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{11}H_6PO_6Ag_3$. Essigsaures Blei fällt aus der neutralen Lösung des α-oxynaphtoëphosphorsauren Ammoniums einen weifsen *Niederschlag*, $(C_{11}H_6PO_6)_2Pb_3$; bei 12- bis 24stündigem Stehen einer solchen Lösung scheiden sich lange, gelbliche Nadeln des schwer löslichen *Ammoniumsalzes* der *α-Oxynaphtoësäure* ab. Die Zersetzung des *Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorids* durch Wasser (siehe oben) erfolgt quantitativ nach: $POCl_2[OC_{10}H_6CCl_3] + 4H_2O = PO[(OH)_2, OC_{10}H_6COOH] + 5HCl$; $PO[(OH)_2, OC_{10}H_6COOH] + H_2O = C_{10}H_6(OH, COOH) + H_3PO_4$; ebenso, nur weniger heftig, wirkt Essigsäure. *Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid*, $PO\equiv[=(OC_2H_5)_2, -OC_{10}H_6CCl_3]$, entsteht beim Behandeln des obigen Chlorids (1 Mol.) mit absolutem Alkohol (5 Mol.). Die nach etwa 24 Stunden gebildete syrupöse Masse erstarrt nach mehreren Tagen vollständig; durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gewinnt man daraus glänzendweifse, bei 63° schmelzende Krystalle, die sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Salz-, Phosphor- und α-Oxynaphtoësäure spalten. Phosphorpentachlorid und *Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid* (je 1 Mol.) wirken beim Erwärmen unter gewöhnlichen Umständen nicht auf einander ein. Erhitzt man aber 4 Mol. des letzteren Chlorids mit 5 Mol. Phosphorchlorid

[1] Die Elementaranalysen dieser und der meisten hier besprochenen Verbindungen müssen mit Bleichromat vorgenommen werden.

unter Druck drei Stunden auf 180°, destillirt das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und krystallisirt den aus dem fluorescirenden Rückstand gewonnenen Krystallbrei, nachdem er abgepreſst, aus Ligroïn um, so erhält man farblose, bei 73° schmelzende Krystalle von *α-Monochlor-β-naphtotrichlorid* [1]), entstanden nach: $C_{10}H_6(OPOCl_2, CCl_3) + PCl_5 = C_{10}H_6(CCl_3)Cl + 2POCl_3$. Dieselben sind von rhomboëdrischem Habitus, lösen sich sehr leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und geben beim Kochen mit *Dimethylanilin* und Chlorzink, genau wie Benzotrichlorid, sehr schön die Malachitgrün-Reaction. Bei viertelstündigem Kochen des Trichlorids mit Eisessig und etwas Wasser am Rückfluſskühler entsteht die durch viel Wasser fällbare *α-Monochlor-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6ClCOOH$, die aus Benzol in feinen, weiſsen, bei 196° schmelzenden Nadeln krystallisirt [2]). Ihr *Silbersalz* ist ein weiſser, flockiger Niederschlag, das Calciumsalz krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 2 Mol. Wasser, das blaugrüne Kupfersalz verwittert an der Luft. Die neue Säure geht bei der Reduction mit zweiprocentigem Natriumamalgam in *β-Naphtoësäure*, Schmelzpunkt 184°, über. Die verwendete *α-Oxynaphtoësäure* hat, da sie nach der Salicylsäurereaction aus α-Naphtolnatrium und Kohlensäure erhalten wurde, die Constitution $C_{10}H_6(OH_{[4]}, COOH_{[3]})$.

E. Goller [3]) hat die *Phenylisohomoparaconsäure*, $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5-CH-C(CH_3)(COOH)-CH_2-COO$ (Ring: CH—O), von L. Liebmann [4]) krystallographisch untersucht. Die aus 80procentigem Alkohol erhaltenen, bei 124,5° schmelzenden, klaren, wasserhellen Kryställchen sind monoklin. $a:b:c = 1,278:1:1,2345$; $\beta = 82° 15'$. Beobachtet wurden die Formen: $\infty P \infty$ (100), $0P$ (001), $P\infty$ (011), $-P\infty$ (100). Gemessen wurden die Winkel: (100) : (001) = 97° 45'; (001) : (011) = 50° 44'; (100) : (101) = 46° circa; (100) : (011) = 94° 50'. Die Krystalle sind tafelförmig ausge-

---

1) Richtiger [4, 3]-Monochlornaphtoëtrichlorid (*K.*). — 2) Genauer wäre die Bezeichnung [4, 3]-Monochlornaphtoësäure (*K.*). — 3) Zeitschr. Kryst. 15, 37. — 4) JB. f. 1887, 1742; Arch. ph. nat. [3] 19, 566; L. Liebmann, Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure, Tübingen 1888.

bildet und Durchwachsungszwillinge. — Derselbe[1]) beschrieb ferner die *Phenylhomoparaconsäure* von S. L. Penfield[2]). Die Säure bildet aus Alkohol (siehe oben) mangelhaft ausgebildete, wasserhelle, monokline Krystalle von oktaëdrischem Aussehen. $a:b:c = 1{,}080:1:1{,}082$; $\beta = 65^0\ 26'$. Beobachtete Formen: $0P\ (001)$, $\infty P\ (110)$, $+P\infty\ (\bar{1}01)$. Gemessene Winkel: $(001):(110) = 72^0\ 45'$; $(001):(\bar{1}01) = 57^0\ 20'$; $(110):(1\bar{1}0) = 89^0$ ca.; $(\bar{1}10):(\bar{1}01) = 69^0$ ca. Krystalle aus Benzol und Schwefelkohlenstoff waren trüb, nach Feist zeigten sie nur die Basis combinirt mit einem abgeleiteten Prisma. Letzterer fand $\beta = 65^0\ 46'$, für den Winkel an der vorderen Prismenkante $41^0\ 52'$. Dieses Prisma würde sonach das Zeichen $(520) = \infty P \frac{5}{2}$ erhalten, woraus $(520):(5\bar{2}0) = 42^0\ 56'$.

A. Dittrich und C. Paal[3]) beschrieben zwei neue γ-Ketonsäuren, die *β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure* (*Phenacyläthylmalonsäure*), $(C_6H_5{-}CO{-}CH_2, C_2H_5)C(COOH)_2$, und die *$\beta$-Benzoyl-$\alpha$-äthylpropionsäure* (*Phenacyläthylessigsäure*), $(C_6H_5{-}CO{-}CH_2, C_2H_5)CH(COOH)$. Den *Aethyläther*[4]) der ersteren Säure, ein dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruch, welches selbst im luftverdünnten Raum nur unter starker Zersetzung destillirt, erhielten Sie durch auf einander folgende Einwirkung von *Aethylmalonsäure-Aethyläther* und *Phenacylbromid*[5]) auf mit absolutem Aether übergossenes, drahtförmiges Natrium, Versetzen des Reactionsproductes mit Wasser und Abdestilliren des Aethers aus der abgehobenen und getrockneten ätherischen Lösung. Die aus dem Ester durch Verseifen mit überschüssigem, alkoholischem Kali — zuletzt in der Wärme — gewonnene *β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure* schmilzt unter Zersetzung bei 150°, ist fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform; aus den meisten Lösungsmitteln krystallisirt sie in Form feiner, weifser Nädelchen oder in langgestreckten Blättern, aus Chloro-

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 38. — [2]) JB. f. 1882, 969; f. 1887, 1742. — [3]) Ber. 1888, 3451. — [4]) Ganz rein und farblos erhält man den Aether durch Esterificiren der Säure mittelst gasförmiger Salzsäure. — [5]) JB. f. 1883, 982.

form-Ligroïn, bei langsamer Verdunstung, in ziemlich grofsen, kreuzförmig angeordneten, vierseitigen, unter Abgabe des Krystallchloroforms bald verwitternden Prismen mit schiefer Endfläche. Phosphorpentachlorid führt die Säure in das durch Wasser leicht zerlegbare *Dichlorid* über. Das amorphe *Ammoniumsalz*, $C_{13}H_{12}O_5(NH_4)_2$, wird durch Wasser theilweise zersetzt; das in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche *Silbersalz* krystallisirt daraus in grofsen, lichtbeständigen Blättern, das leicht lösliche *Kalium*- und das 1 Mol. Krystallwasser enthaltene *Calciumsalz* aus Alkohol in weifsen Blättchen. Beim Zusammenbringen der Säure mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung entsteht ein in weifsen, bei 102 bis 103° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Hydrazinsalz*, welches schon durch Wasser zerlegt wird und am Lichte verharzt; bei kurzem Kochen der Säure mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessiglösung bildet sich dagegen ein *Hydrazon*, dessen Constitution wahrscheinlich der Formel $[C_6H_5-C(N_2HC_6H_5)-CH_2, C_2H_5]C(COOH, CON_2H_2C_6H_5)$ entspricht. Sie schieden dasselbe durch Eingiefsen der erkalteten Lösung in Wasser ab, lösten den Niederschlag in Soda, filtrirten und krystallisirten das von Neuem ausgefällte Hydrazon aus Benzol-Ligroïn um; man erhält auf diese Weise zu Kugeln vereinigte, feine, weifse, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, am Licht allmählich verharzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 132°. — Die *β-Benzoyl-α-äthylpropionsäure* entsteht durch Erhitzen der β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt; die erkaltete Schmelze behandelt man mit Sodalösung, fällt die Säure aus der von einer lactonartigen Substanz abfiltrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt sie nach dem Erstarren aus Eisessig oder Benzol-Ligroïn um; bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich die Säure in kleinen, derben Krystallen, manchmal auch in kleinen Wärzchen ab. Sie schmilzt zwischen 81 bis 83°, destillirt nicht unzersetzt und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem nur schwer krystallisirenden, in Alkalien unlöslichen *Hydrazon*. Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca.H_2O$, ist unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser und krystallisirt aus

verdünntem Alkohol in schönen, weifsen Blättern; seine wässerige Lösung giebt mit Zink- und Silbersalzen flockige, auch in heifsem Wasser schwer lösliche Niederschläge. Der *Aethyläther*, $C_{12}H_{13}O_3C_2H_5$, ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel, zersetzt sich bei der Destillation theilweise. Durch Erhitzen des *Natriumsalzes* der *Benzoyläthylpropionsäure* resp. des *sauren Natriumsalzes* der *Benzoyläthylisobernsteinsäure* mit Phosphorpentasulfid, Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren des abgetriebenen Productes aus verdünntem Alkohol erhielten Sie kleine, weifse, bei etwa 40° schmelzende Blättchen von *(1-3-) Phenyläthylthiophen*, $C_6H_{5[1]}-C_4H_2S-C_2H_{5[3]}$ [1]), welche den charakteristischen Geruch der beiden bekannten Phenylmethylthiophene besafsen, und sich mit Isatin und Schwefelsäure [2]) kirschroth, mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure [3]) intensiv blaugrün färbten.

V. v. Richter [4]) machte die Mittheilung über eine neue *chromogene Atomgruppirung*, welche in den chromogenen Carbinen (siehe unten) vorhanden ist, sowie über die *Constitution* der *Rosanilinsalze*. Veranlassung zu Seinen Untersuchungen gab die Thatsache, dafs der von J. Heckmann [5]) bei der Einwirkung von o-p-Dinitrobrombenzol auf Natracetessigäther unter bestimmten Umständen beobachtete weifse, krystallinische Körper, welcher die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, sich in ätzenden Alkalien mit intensiv dunkelblauer Farbe zu lösen, den *Aethyläther der Didinitrophenylessigsäure*, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH-COOC_2H_5 = C_{15}H_{12}N_4O_{10}$, vorstellt, was dadurch bewiesen erscheint, dafs diese Verbindung nicht allein durch nochmalige Einwirkung von *o-p-Dinitrobrombenzol* auf die *Natriumverbindung* des bei 94° schmelzenden *Dinitrophenylacetessigsäure-Aethyläthers* [6]), sondern

---

[1]) Die Ausbeute war eine so geringe, dafs eine nähere Untersuchung des Thiophenderivates nicht möglich war; letzteres entsteht im Sinne der Gleichung: $2[C_6H_5-CO-CH_2](C_2H_5)C(COOH)_2 + 3H_2S = 2[C(C_6H_5)=CH-C(C_2H_5)=CH-]=S + S + 4H_2O + 4CO_2$; bezüglich ähnlicher Synthesen vgl. JB. f. 1886, 1189, 1230; f. 1887, 1292, 1769. — [2]) JB. f. 1883, 1769. — [3]) JB. f. 1875, 502. — [4]) Ber. 1888, 2470, 2475. — [5]) JB. f. 1883, 1147. — [6]) JB. f. 1883, 1148.

auch aus Malon- resp. Dinitrophenylmalonsäure-Aethyläther und aus dem Natriumderivat des o-p-Dinitrophenylessigsäure-Aethyläthers gewonnen werden kann: I. $C_6H_3(NO_2)_2CNa(COCH_3, COOC_2H_5)$ $+ C_6H_3(NO_2)_2Br = NaBr + [C_6H_3(NO_2)_2]_2C(COCH_3, COOC_2H_5)$; $+ H_2O = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CH(COOC_2H_5) + CH_3{-}COOH$ [1]. II. $[C_6H_3(NO_2)_2]CNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_3(NO_2)_2Br + H_2O = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CH(COOC_2H_5) + NaBr + CO_2 + C_2H_5OH$. III. $[C_6H_3(NO_2)_2]CHNaCOOC_2H_5 + C_6H_3(NO_2)_2Br = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CH(COOC_2H_5) + NaBr$. Die Darstellung aus Malonsäure-Aethyläther gelingt am besten, wenn man zunächst nur 1 Mol. *Monobrom-o-p-dinitrobenzol* auf das *Natriumderivat des Esters* in alkoholischer Lösung, bis fast zum Verschwinden der alkalischen Reaction einwirken läſst, das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Oel mit überschüssiger Natronlauge zusammenreibt, die schwarzbraune, krümlige, aus der *Natriumverbindung des Dinitrophenylmalonsäure-Aethyläthers* bestehende Masse auf Glaswolle absaugt, in Wasser löst und aus dem Filtrat den Ester durch eine Säure (auch Kohlensäure) fällt. Der *Dinitrophenylmalonsäure-Aethyläther*, $[C_6H_3(NO_2)_2]CH(COOC_2H_5)_2$, ist in warmem Alkohol oder Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in dicken, schwach gelblichen Prismen vom Schmelzpunkte 51°, löst sich in verdünnten Alkalien mit intensiv rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt; bei nochmaliger Einwirkung von *o-p-Dinitrobrombenzol* auf seine *Natriumverbindung* in warmer, alkoholischer Lösung entsteht, wie erwähnt, der *Didinitrophenylessigsäure-Aethyläther*, welcher aus dem Rohproduct vermöge seiner geringen Löslichkeit in Alkohol und Aether leicht abgeschieden werden kann. In nahezu theoretischer Menge gewinnt man ihn nach Gleichung III, wenn man *Dinitrophenylessigsäure-Aethyläther* [2]) in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und *o-p-Dinitrobrombenzol* auf dem Wasserbade erwärmt, das mittelst Wasser abgeschiedene Product

---

[1]) Eine solche Abspaltung der Acetylgruppe ist bei analogen Verbindungen schon mehrfach beobachtet worden, vgl. die im JB. f. 1884, 1120 f., sowie f. 1887, 2056 citirten Abhandlungen von J. W. James resp. F. Japp und F. Klingemann. — [2]) JB. f. 1881, 782.

mit Aether und Alkohol behandelt und den Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt. Der reine Aether schmilzt bei 154° (nach Heckmann bei 150,5°). Die schon von letzterem Forscher erwähnte *Kaliumverbindung* entspricht der Formel $[C_6H_3(NO_2)_2]_2 CK(COOC_2H_5)$ [1]), das auch in verdünnter Natronlauge schwer lösliche, sehr hygroskopische *Natriumderivat* wird durch überschüssiges Natronhydrat in metallglänzenden, goldschimmernden Blättchen gefällt; es absorbirt an der Luft rasch Kohlensäure und verpufft bei etwa 80°. Die intensiv dunkelblaue, wässerige oder alkoholische Lösung der Alkaliverbindungen entfärbt sich an der Luft schnell unter Abscheidung des Aethers, ebenso verhält sich mit der Lösung getränktes Fliefspapier, namentlich beim Anblasen. Das nach dem Trocknen völlig farblose Papier wird von kohlensauren Alkalien nicht verändert, von Aetzalkalien intensiv gebläut. Die chromogene Natur der beschriebenen Verbindungen beruht demnach auf der Ersetzbarkeit des Carbinwasserstoffs (der Gruppe CH_2 und CH) durch Metalle und der Bindung des Kohlenstoffatoms an zwei o-p-Dinitrophenylgruppen; während unter diesen Umständen die entstehenden *Salze* blau sind, bilden die nur *eine* Dinitrophenylgruppe enthaltenden Chromogene, wie der *Dinitrophenylacetessig*- und *Dinitrophenylmalonsäure-Aethyläther*, $[C_6H_3(NO_2)_2]CH(COCH_3, COOC_2H_5)$ resp. $[C_6H_3(NO_2)_2]CH(COOC_2H_5)_2$, braunrothe *Salze*. Bestätigt wird diese Ansicht durch die Thatsache, dafs das leicht darstellbare *Didinitrophenylmethan*, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH_2$, durch alkoholische Lösungen von Alkalien intensiv dunkelblau wird, offenbar in Folge Bildung von *Salzen* der Formel $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH\overset{I}{M}$. Säuren fällen aus der filtrirten, dunkelblauen Lösung wieder die ursprüngliche Substanz. Auch durch die Häufung von Mononitrophenylgruppen wird die Eigenschaft, blaue Salze zu liefern, hervorgerufen. *Trinitrotriphenylmethan* (*Trinitrophenylcarbin*), $[C_6H_4(NO_2)]_3CH$, löst sich z. B. in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit intensiver, violettblauer Färbung, ebenso verhält

---

[1]) Das Kaliumsalz Heckmann's konnte seiner Darstellung nach etwas freies Alkali enthalten.

sich *Trinitrotriphenylcarbinol* in der Wärme. — v. Richter hebt ferner den sehr bemerkenswerthen Einfluſs der *Cyangruppe* auf die chromogene Natur der Nitrophenylgruppe im *o- und p-Mononitrobenzylcyanid* hervor. Ersteres[1]) löst sich unter obigen Umständen mit violettblauer, letzteres[2]) mit intensiv carmoisinrother Farbe (Salzbildung); eine alkoholische, mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzte Lösung der *p-Verbindung* färbt sich auf Zusatz von *o-p-Dinitrobrombenzol* rasch intensiv violettblau. Der hierbei entstehende Körper, wahrscheinlich das *p-Mononitrophenyl-o-p-dinitrophenylcarbincyanid*, $[C_6H_4(NO_2)][C_6H_3(NO_2)_2]CHCN$, ist nahezu farblos, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, wie in Ammoniak, mit intensiv dunkelblauer Farbe und wird durch Säuren unverändert gefällt. Ueberschüssige Natronlauge scheidet aus der alkoholischen Lösung des *Natriumsalzes* dieses als amorphes, grünschwarzes, in Alkohol mit intensiv blauer Farbe lösliches Pulver ab. — Auf Grund Seiner vorstehend wieder gegebenen Auffassung betreffs der chromogenen Natur der an Nitrophenylgruppen gebundenen Carbingruppe, erklärt v. Richter es für sehr wahrscheinlich, daſs die *Rosaniline* eine ähnliche Constitution besitzen, wie die oben genannten chromogenen Verbindungen. Er bezeichnet beide Classen von Körpern als *Carbinfarbstoffe* und nennt *Carbine* alle Derivate des Methans, in welchen zwei oder drei Wasserstoffatome durch negative oder positive Radicale ersetzt sind und die übrigen Wasserstoffatome leicht durch Radicale entgegengesetzten Charakters vertreten werden können. Durch Eintritt von zwei oder drei negativen Radicalen, namentlich Nitrophenylgruppen, entstehen die *sauren Carbine* oder *Carbinsäuren*, durch Eintritt von Amidophenylgruppen die *basischen Carbine* oder Carbinbasen, $[C_6H_4(NO_2)]_3CH$ resp. $[C_6H_4(NH_2)]_3CH$, Trinitro- resp. Triamidophenylcarbin, beide ungefärbt, wie die entsprechenden *Carbinolverbindungen*. Aus den Carbinbasen bilden sich bei Einführung von Säureradicalen die *Rosanilinsalze*, z. B. *Triamidophenylcarbinchlorid*, $[C_6H_4NH_2)]_3CCl$ (Rosanilinsalz). Die gleiche Constitution

---

[1]) JB. f. 1886, 666. — [2]) JB. f. 1884, 1215.

legt v. Richter auch den *Salzen* des *Malachitgrüns* und der *Hexamethylrosaniline* bei, welche nach der bekannten Auffassung von E. und O. Fischer über die Natur der Rosanilinsalze quaternäre Ammoniumbasen $R_4\overset{v}{N}X$ wären, welchen sie sonst in keiner Weise ähneln.

C. Graebe und P. Juillard[1]) besprachen im Anschlufs an Ihre Arbeit über Diphtalylsäure[2]) die Darstellung der *Benzil-o-carbonsäure*, über welchen Gegenstand auch von Juillard[3]) allein, in einer besonderen Abhandlung „Ueber ein Isomeres der o-Phenylphtalidcarbonsäure" berichtet worden ist. Zur Gewinnung der Benzil-o-carbonsäure gingen Sie von der *Phenylessigsäure*[4]) aus, führten dieselbe nach Gabriel[5]) in *Benzylidenphtalid* resp. *Desoxybenzoïn-o-carbonsäure*, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-COOH$, über und oxydirten letztere wie folgt zu Benzil-o-carbonsäure, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_4-COOH$. In eine abgekühlte Lösung von 6 g Desoxybenzoïncarbonsäure in 200 g zweiprocentiger Kaliumcarbonatlösung wurden auf einmal 5 g Kaliumpermanganat eingetragen, die Flüssigkeit nach Ablauf der unter lebhafter Wärmeentwickelung verlaufenden Reaction filtrirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die theilweise gummiartige Fällung nach dem Auswaschen aus siedendem Wasser oder heifsem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich entweder blendend weifse oder schwefelgelbe[6]) Krystalle ab; erstere färben sich beim Uebergiefsen mit einem Tropfen Methyl- oder Aethylalkohol sofort gelb (Esterbildung?), ebenso beim Erwärmen auf 115 bis 125°[7]). Aus einer Auflösung der gelben Krystalle in Alkali-

---

[1]) Ber. 1888, 2003; Arch. ph. nat [3] 20, 200. — [2]) JB. f. 1887, 2126, 2139. — [3]) Arch ph. nat. [3] 19, 121. — [4]) Die Ausbeute an Phenylessigsäure betrug nach dem Verfahren von Mann, JB. f. 1881, 617, 55 bis 60 Proc.; angewandt wurde die zwischen 170 bis 182° siedende Fraction eines käuflichen Benzylchlorids. — [5]) JB. f. 1878, 324; f. 1885, 972; Juillard empfiehlt zur Darstellung des *Benzylidenphtalids*, die Mischung von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure auf 200° zu erhitzen; die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen 60 Proc. — [6]) In der einen Abhandlung steht: gelbliche Nadeln. — [7]) Besonders auffällig zeigt sich die Umwandlung

carbonaten fällt beim Ansäuern wieder die farblose Säure[1]). Die Benzil-o-carbonsäure löst sich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Wasser und Benzol, sehr leicht in Aether, Alkohol und Aceton. Die gelbe Säure schmilzt bei 141,5°[2]). Der *Methyläther*, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_4-COOCH_3$, bildet gelbe, zwischen 117 bis 118° schmelzende, schwer in Methyl-, ziemlich leicht in Aethylalkohol lösliche Krystalle, der ebenso gefärbte *Aethyläther*, Schmelzpunkt 70,5 bis 71,5°, kann mittelst des Salzsäureverfahrens oder aus dem trockenen *Silbersalz*, einem aus heifsem Wasser krystallisirbaren, weifsen Niederschlag, durch gelindes, zwei- bis dreistündiges Erwärmen mit überschüssigem *Jodäthyl* dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt werden. Alkalien wirken in ähnlicher Weise, aber ungleich leichter auf die *Benzil-o-carbonsäure* ein, wie auf das Benzil und die Diphtalylsäure. Erwärmt man die Säure mit einer etwa 25 procentigen Natron- oder Kalilauge, so scheidet sich unter vorübergehender Rothfärbung das *Natrium*- oder *Kaliumsalz* einer *Benzhydroldicarbonsäure* aus[3]). Behufs Reinigung des letzteren Salzes, $(C_6H_4COOK, C_6H_5)C(OH, COOK).2H_2O$, löst man dasselbe in siedender 30 procentiger Kalilauge und wäscht die sich beim Erkalten abscheidenden, glänzenden Blättchen mit Alkohol. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Salzes in der Kälte die anfangs gummiartige *Benzhydroldicarbonsäure*, $(C_6H_4COOH, C_6H_5)=C=(OH, COOH)$, welche aus kaltem, verdünntem Alkohol schöne, durchsichtige, prismatische Krystalle bildet, in Aether und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist, beim Erwärmen auf 100° je 1 Mol. Wasser und Kohlen-

---

der weifsen Krystalle in die gelben, wenn man das die Substanz enthaltende Röhrchen in auf 125° erhitzte Schwefelsäure taucht; vielleicht handelt es sich hier um ähnliche Isomerieverhältnisse wie bei den beiden Oximen des Benzils; vgl. hierfür diesen JB., S. 88 ff. — [1]) Es wäre möglich, dafs die gelben Krystalle noch etwas weifse eingeschlossen enthielten; von den beiden Formen des Diphtalsäure-Methyläthers, JB. f. 1887, 2130, ist die eine ebenfalls farblos, die zweite gelb. — [2]) In Juillard's Abhandlung ist der Schmelzpunkt zu 137 bis 138° angegeben. — [3]) Das Natriumsalz wird im krystallisirten Zustande nur erhalten, wenn man nicht erwärmt.

säure verliert und in das von Rotering[1]) dargestellte, bei 115° schmelzende *Phenylphtalid* übergeht; dieses liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung *o-Benzoylbenzoësäure*, $C_6H_4=(COC_6H_5, COOH)$, vom Schmelzpunkt 85 bis 87°. Die Benzhydroldicarbonsäure schmilzt, wenn man sie in ein auf 80 bis 90° erwärmtes Bad bringt, sofort unter Zersetzung; bei sehr allmählichem Steigern der Temperatur erhöht sich der Schmelzpunkt; nach längerem Erhitzen auf 100° liegt er bei 115° (Phenylphtalid). Juillard fafste in Seiner ersten Abhandlung[2]) die Benzhydroldicarbonsäure als eine 1 Mol. Krystallwasser enthaltende *Phenylphtalidcarbonsäure*, $C_6H_5C(COOH)-C_6H_4-COO$, auf und nannte sie, zum Unterschied von der früher beschriebenen isomeren[3]), *Phenylphtalidmesocarbonsäure*[4]). — Derselbe hat durch vierstündiges Erhitzen einer Lösung von *Desoxybenzoïncarbonsäure* (2 g) mit *Hydroxylamin* (1,5 g) in (25 g) 50procentigem Alkohol am Rückflufskühler, Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren der anfangs öligen Fällung aus siedendem, starkem Alkohol lange, weifse, zwischen 113 bis 114° schmelzende Nadeln eines *Oxims* erhalten, dem Er in Anbetracht seines indifferenten Verhaltens gegen kalte Natriumcarbonatlösung und Ammoniak die Constitutionsformel $C_6H_5-CH_2-C-C_6H_4-CO-ON$ beilegt. Von heifser Sodalösung wird dieses stickstoffhaltige Lacton unverändert gelöst.

J. St. Kipping[5]) berichtete über Versuche, mit welchen Er die Darstellung *isomerer Naphtaline* bezweckte. Aehnlich wie Baeyer und Perkin[6]) behufs Synthese des Naphtalins vom o-Xylylenbromid ausgingen, bediente Er sich des m-Xylylenbromids[7]), welches im Sinne der Gleichung $C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2\,CNaCl(COOC_2H_5)_2 = C_6H_4=[-CH_2-CCl(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,NaBr$,

---

[1]) JB. f. 1875, 596, wo die Verbindung als β-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid bezeichnet ist. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 19, 121. — [3]) JB. f. 1887, 2127. — [4]) Wegen der intermediären Stellung der Carboxylgruppe. — [5]) Ber. 1888, 28. — [6]) JB. f. 1884, 555. — [7]) Dargestellt aus m-Xylol durch Bromiren bei 125°.

zunächst in den *m-Xylylendichlormalonsäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{28}Cl_2O_8$, übergeführt wurde. Er goſs zu einer mit dem zehnfachen Volumen reinen Aethers verdünnten Lösung von 4,4 g Natrium in möglichst wenig Alkohol eine solche von 37,8 g *Monochlormalonsäure-Aethyläther* in 500 ccm reinem Aether, trug in die gut abgekühlte Mischung 25,5 g fein gepulvertes *m-Xylylenbromid* ein, schüttelte kräftig, erhitzte zur Vollendung der freiwillig und unter lebhafter Wärmeentwickelung eingetretenen Reaction noch zwei Stunden auf dem Wasserbade, versetzte das Product mit Wasser, wusch und trocknete die ätherische Schicht und destillirte den Aether ab. Er erhielt auf diese Weise den m-Xylylendichlormalonsäure-Aethyläther in fast quantitativer Ausbeute und beinahe ganz rein in Form eines dicken, gelben, auch im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrenden Oeles. Bei Einwirkung von Zinkstaub auf eine Eisessiglösung des Esters bildet sich ein noch stark chlorhaltiges Oel, welches zwei- bis dreimal in gleicher Weise behandelt, schlieſslich zu *m-Xylylendimalonsäure-Aethyläther* reducirt wird; analysenrein erhält man diese Verbindung, wenn man sie in absolut ätherischer Lösung mit Natriumäthylat behandelt, das ziemlich unbeständige, weiſse, hygroskopische *Natriumderivat*, $C_{22}H_{28}Na_2O_8$, wieder zersetzt und dasselbe Verfahren nochmals wiederholt. Der reine m-Xylylendimalonsäure-Aethyläther, $C_6H_4=[-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2]_2$, ein dickes, farbloses, nicht erstarrendes Oel, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten. Es gelang Kipping nicht, die vorstehend beschriebene *Natriumverbindung* durch geeignete Behandlung mit Brom (oder Jod) in ein hydrirtes, dem Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure-Aethyläther [1]) entsprechendes (Meta-) Naphtalinderivat überzuführen. Als Derselbe den durch Einwirkung des Halogens entstandenen Ester verseifte und die aus dem Kalisalz erhaltene vierbasische Säure mit Wasser (schlieſslich auf 180°) erhitzte, bis keine Kohlensäureabspaltung mehr stattfand, konnte Er aus dem Röhreninhalte auſser einer schwarzen, harzigen Masse nur

---

[1]) JB. f. 1884, 554 f.

m-Phenylendipropionsäure (siehe S. 2080) isoliren, woraus hervorgeht, dafs die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäure-Aethyläthers durch Halogene wieder in den Ester selbst verwandelt wird. Diese auffallende, wohl überhaupt zum ersten Male beobachtete Rückbildung eines Säureesters aus seinem Natriumderivat durch Brom (oder Jod) läfst sich durch die Annahme erklären, es werde zunächst ein Theil der Substanz unter Bildung von Bromwasserstoff vollständig zerstört und letzterer regenerire dann den ursprünglichen Ester. — Das zur Darstellung des m-Xylylendichlormalonsäure-Aethyläthers benutzte Verfahren hat Derselbe auch zur Gewinnung des isomeren *p-Xylylendichlormalonsäure-Aethyläthers* aus *p-Xylylenbromid* angewendet, nur erhitzte Er zur Vollendung der Reaction statt zwei vier Stunden. Der aus der ätherischen Lösung hinterbliebene Rückstand erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu Krystallen, die Er nach Entfernung der Mutterlauge aus Alkohol umkrystallisirte. Auf diese Weise wurden schöne, durchsichtige, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° erhalten, die sich leicht in Aether, Ligroïn und Essigsäure, dagegen nicht in Wasser lösten. Durch wiederholte Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig[1]) geht der chlorhaltige Ester in den *p-Xylylendimalonsäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{30}O_8$, über; man extrahirt mit Aether, wäscht und trocknet die ätherische Schicht, verjagt den Aether und befreit die sich aus dem zurückbleibenden Oel bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure abscheidenden farblosen Krystalle durch Waschen mit Alkohol von den ihnen anhaftenden Verunreinigungen. Der reine Ester schmilzt bei 51°, ist in Aether leicht, schwieriger in Alkohol, in Wasser fast nicht löslich. Seine *Natriumverbindung*, $C_{22}H_{28}Na_2O_8$, verhält sich wie die des entsprechenden m-Xylylenderivats; sie zersetzt sich an der Luft schnell, Wasser regenerirt daraus sofort den Ester. Mischt man eine Lösung von *p-Xylylendimalonsäure-*

[1]) Bei dieser Reduction, sowie jener des entsprechenden Metakörpers, löst man 15 g der Verbindung (nicht mehr!) in Eisessig und fügt, indem man eine Stunde lang fortgesetzt schüttelt, kleine Portionen von Zinkstaub, schliefslich Wasser hinzu und verfährt weiter wie oben angegeben.

Aethyläther (12 g) mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat (aus 1,4 g Natrium), setzt langsam Brom (5 g), dann Wasser hinzu, destillirt den Aether nach dem Waschen und Trocknen vollständig ab, reinigt die aus dem rückständigen, schweren Oel sich absetzenden Krystalle nach Entfernung der Mutterlauge mittelst kaltem Methylalkohol und krystallisirt sie aus diesem Lösungsmittel, welches die Substanz in der Wärme leicht aufnimmt, um, so erhält man den bei 107 bis 108° schmelzenden *p-Xylylendibrommalonsäure-Aethyläther*. Der im Sinne der Gleichung $2\,C_6H_4{=}[-CH_2CNa(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,Br_2 = C_6H_4{=}[-CH_2CBr(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,NaBr + C_6H_4{=}[-CH_2-CNa(COOC_2H_5)_2]_2$ [1]) entstehende gebromte Ester wird durch Zinkstaub und Eisessig glatt und leicht zu *p-Xylylendimalonsäure-Aethyläther* reducirt, welche Reaction bei dem entsprechenden Chlorderivat nur schwierig von statten geht. Jod scheint auf die Natriumverbindung des p-Xylylendimalonsäure-Aethyläthers ebenso einzuwirken wie auf die des m-Xylylendimalonsäureesters. *p-Xylylendijodmalonsäure-Aethyläther* entsteht bei dieser Reaction gar nicht oder nur in sehr geringer Menge. Aus Kipping's Versuchen ergiebt sich, dafs eine Ringbildung in beiden Fällen nicht stattgefunden hat, wonach die Existenzfähigkeit sowohl eines *Meta*- als auch eines *Para-Naphtalinringes* mehr als zweifelhaft erscheint. — Derselbe [2]) erhielt durch Verseifen des m- sowie des p-Xylylendimalonsäure-Aethyläthers (siehe oben) in methyl- resp. äthylalkoholischer Lösung die entsprechenden *Säuren* $C_6H_4{=}[-CH_2-CH(COOH)_2]_2$, welche Er mit Aether ausschüttelte. Die *m-Xylylendimalonsäure* ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, nicht krystallisirendes Oel, die *p-Xylylendimalonsäure* bildet beim Verdunsten ihrer wässerigen mit Thierkohle behandelten Lösung ein weifses, krystallinisches Pulver, welches bei circa 195° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung schmilzt, nach deren Beendigung die Masse erstarrt und bei 223° — dem Schmelzpunkt der p-Phenylendipropionsäure — zum zweiten Male

---

[1]) Warum nicht $C_6H_4[CH_2CNa(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,Br_2 = C_6H_4[CH_2CBr(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,NaBr$? — [2]) Ber. 1888, 36.

flüssig wird. Das *Silbersalz* der p-Säure, $C_{14}H_{10}O_8Ag_4$, ist ein weifser, käsiger Niederschlag. Die neutrale Lösung ihres Ammoniumsalzes wird durch Bleiacetat, sowie Baryum- und Calciumchlorid gefällt. Um die m- und p-Xylylendimalonsäure in die entsprechenden *Phenylendipropionsäuren* überzuführen, empfiehlt Kipping, dieselben in etwa 3 Thln. Wasser zu lösen, die Lösung unter jeweiligem Oeffnen des Rohres je eine Stunde auf 100 bis 120° resp. 150°, zuletzt bis zu Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 180° zu erhitzen, das sich beim Erkalten des Röhreninhalts abscheidende feste Product auf Thontellern von der Mutterlauge zu befreien und aus kochendem Wasser resp. Methylalkohol umzukrystallisiren. Die *m-Phenylendipropionsäure* scheidet sich aus ersterem Lösungsmittel in prachtvollen, glänzenden, farblosen Tafeln ab, schmilzt im ganz reinen Zustande bei 146 bis 147°, löst sich schwer in heifsem Wasser, fast nicht in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Ammoniak. Die *p-Phenylendipropionsäure* schmilzt zwischen 223 bis 224°, wird von Methyl- und Aethylalkohol in der Kälte schwer, von heifsem Wasser sehr schwer, von kaltem gar nicht aufgenommen. Die *Silbersalze* beider Säuren, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, sind weifse, amorphe, sehr lichtbeständige Niederschläge. Die Lösung der Ammoniumsalze giebt mit Bleiacetat, Kupfer- und Zinksulfat eine weifse, mit Chlorbaryum keine Fällung; das *Calciumsalz* der p-Säure ist löslich, das *Quecksilbersalz* unlöslich. Beide Säuren werden bei der Destillation theilweise zersetzt; Anhydridbildung findet dabei jedoch nicht statt. — Aus den Silbersalzen wurden die *Methylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, dargestellt; der *m-Phenylendipropionsäure-Methyläther* bildet aus Methylalkohol farblose, bei 51° schmelzende Blättchen, destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt und löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol; der *p-Phenylendipropionsäure-Methyläther* krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in schönen, farblosen, glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 115°, der *Aethyläther* der *m-Phenylendipropionsäure*, $C_{16}H_{22}O_4$, ein farbloses Oel, siedet unter 60 mm Druck unzersetzt zwischen 247 bis 250°.

Derselbe[1]) hat ferner aus *m*- und *p*-*Xylylenbromid* die entsprechenden *Cyanide*, $C_6H_4(CH_2CN)_2$, dargestellt. Er löste die Bromide in Alkohol, fügte eine concentrirte wässerige Lösung von reinem Cyankalium (etwas mehr als die berechnete Menge) hinzu, erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade, bis der durchdringende Geruch des Bromids verschwunden war, verjagte den Alkohol und versetzte den Rückstand mit Wasser. Das sich abscheidende rohe *m-Xylylencyanid*, ein dunkelbraünes Oel, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Das Destillat erstarrte zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die bei 28 bis 29° schmolz, zwischen 305 bis 310° (Druck 300 mm) unter theilweiser Zersetetzung destillirte und sich in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, dagegen nicht in Wasser und Ligroïn löste. Das *p-Xylylencyanid* fällt nach Zusatz von Wasser (siehe oben) in fester Form aus; man löst es durch Schütteln mit Aether, trocknet die filtrirte, ätherische Lösung, destillirt den Aether ab und reinigt den Rückstand unter Zuhülfenahme von Thierkohle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether. Das p-Xylylencyanid bildet prachtvolle, lange, dreiseitige Prismen vom Schmelzpunkt 96°; die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt höchstens 50 Proc. der Theorie. Durch Verseifen der (rohen) Cyanide mit methyl- resp. äthylalkoholischem Kali gelangte Kipping zur *m*- und *p*-*Phenylendiëssigsäure*, $C_6H_4(CH_2-COOH)_2$, welche Er der angesäuerten Lösung der Kaliumsalze mittelst Aether entzog. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde nach Entfernung der Mutterlaugen mit wenig Aether, die p-Säure in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und jede Säure schliefslich zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die *m-Phenylendiessigsäure* bildet schöne, concentrisch gruppirte, bei 170° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in Ligroïn und Chloroform; aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt Bleiacetat einen weifsen, amorphen, Zinksulfat einen krystallinischen, in Salzsäure und Ammoniak leicht löslichen Niederschlag;

[1]) Ber. 1888, 42.

durch Baryum- und Calciumchlorid entsteht keine Fällung. Die *p-Phenylendiëssigsäure* krystallisirt ebenfalls in farblosen Nadeln, sie schmilzt bei 240 bis 241°, löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser und in Aether. Beide Säuren geben weifse, amorphe *Silbersalze*, $C_{10}H_8O_4Ag_2$; beim Erhitzen auf 300 bis 320° und darauf folgender Destillation bilden sie keine Anhydride.

Von C. Graebe und Ch. Aubin[1]) ist eine weitere ausführliche Abhandlung über *Diphensäureanhydrid* und *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure*[2]) erschienen. Dieselben empfehlen für die Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden *Diphensäure*, etwas mehr Wasser zu nehmen, als Fittig und Schmitz[3]) vorschreiben und halten es für wichtig, das Phenanthrenchinon als Brei anzuwenden. Sie oxydiren es deshalb entweder direct im feuchten Zustande, nachdem in einer Probe der Gehalt bestimmt worden ist, oder befeuchten das trockene Chinon gut mit Alkohol und entfernen diesen wieder durch Erwärmen mit Wasser. 50 g *Phenanthrenchinon* werden mit 200 g Kaliumdichromat, 300 g Schwefelsäure und 500 g Wasser am aufsteigenden Kühler unter zeitweiligem Umschütteln einige Stunden erwärmt und wird die farblose Diphensäure mittelst Natriumcarbonat von unverändertem Chinon getrennt. *Diphensäure* wird von Phosphortrichlorid in der Kälte nicht verändert, erwärmt man sie damit am Rückflufskühler, so entsteht *Diphensäureanhydrid*[4]); letzteres bildet sich auch, in diesem Falle neben etwas *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure*, beim Erhitzen der *Diphensäure* mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 120 bis 130° oder mit Zinnchlorid bis zum Siedepunkt des letzteren. Zur Darstellung des *Diphensäureanhydrids*[5]) erwärmen Sie gleiche Theile *Diphensäure* und *Essigsäureanhydrid* eine Stunde auf 140 bis 150°, oder, bei Anwendung eines offenen Kölbchens, 2 Thle. der Säure mit 3 Thln.

[1]) Ann. Chem. 247, 257 bis 288. — [2]) JB. f. 1887, 2119; über isomere Diphenylenketonmonocarbonsäuren vgl. daselbst, ferner JB. f. 1877, 390; f. 1885, 715 oder Beilstein's Handb. d. organ. Chem. 2. Aufl., Bd. 2, 1103. — [3]) In der JB. f. 1878, 637 citirten Abhandlung. — [4]) JB. f. 1877, 657, 660, 679; f. 1887, 2120. — [5]) l. c.; die Umwandlung der Diphensäure in das Anhydrid durch Essigsäureanhydrid erfolgt auch schon bei 100°.

Anhydrid auf nur 120°. Die *Dampfdichte* des *Diphensäureanhydrids* konnte wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmt werden, doch kommt der Verbindung, wie aus der Dampfdichte des unten beschriebenen Imids geschlossen werden darf, die Formel $[-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-]=O$ zu; gegen eine Verdoppelung der letzteren sprechen die von Paternò und Nasini nach der Raoult'schen Methode [1]) der Molekulargewichtsbestimmung gewonnenen, übrigens nicht übereinstimmenden Werthe. In Eisessig und Essigsäureanhydrid löst sich das Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, in Wasser nicht; beim Kochen wird es nur sehr langsam in Diphensäure zurückverwandelt; bei kurzem Erhitzen [2]) mit Methyl- oder Aethylalkohol bis zum Kochen entstehen die *sauren Ester* der *Diphensäure*, beim Erwärmen auf 180 bis 200° unter Druck dagegen vorwiegend die *neutralen Ester* dieser Säure, die auch mittelst des Salzsäureverfahrens aus dem Anhydrid dargestellt werden können. Concentrirte Schwefelsäure führt letzteres bei 120° schon innerhalb einiger Minuten in *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* über. Löst man das *Anhydrid* in heifsem Benzol und fügt allmählich Aluminiumchlorid hinzu, so entsteht eine bei ca. 148° schmelzende *Säure*, die nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in kalter Schwefelsäure — in dieser mit rother Farbe — löslich und der Diphensäure hinsichtlich der Zusammensetzung sehr ähnlich ist [3]). *Diphensäureanhydrid* bleibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° unverändert. Der *Monomethyläther* der *Diphensäure*, $HOOC-C_6H_4-C_6H_4-COOCH_3$, krystallisirt aus Wasser oder (besser) verdünntem Methylalkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 110°, destillirt unzersetzt, ist wenig in Wasser, sehr leicht in Holzgeist und Aethylalkohol, sowie ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich, die ihn in der Kälte nicht angreifen; ebenso beständig ist der bei 88° schmelzende *Diphensäure-Monoäthyläther*, $HOOC-C_6H_4-C_6H_4-COOC_2H_5$. *Diphensäurechlorid*, $[ClOC-C_6H_4-]_2$, erhält man durch Erhitzen

---

[1]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [2]) 10 bis 15 Minuten. — [3]) Gefunden wurden 70, 69,38, 70,14 Proc. Kohlenstoff und 4,11 Proc. Wasserstoff.

gleicher Moleküle *Diphensäureanhydrid* und Phosphorpentachlorid auf 180°; bei Eintritt der Reaction wird der Kolben aus dem Oelbade entfernt, sobald die Einwirkung nachgelassen, noch einige Zeit auf 130 bis 140° erwärmt und der schliefslich durch einen Luftstrom von Phosphoroxychlorid befreite Rückstand aus Benzol umkrystallisirt, in dem sich das Chlorid, wie in Aether und Eisessig, leicht löst. Diphenchlorid schmilzt bei 93 bis 94°, destillirt unzersetzt, liefert beim Erwärmen mit Methylalkohol den gut krystallisirenden *Dimethyläther*, bei der Reduction mit Zink und Salzsäure [1]) *Phenanthrenhydrochinon*. *Diphenaminsäure*, $NH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-COOH$, resp. deren *Ammoniumsalz* bildet sich, wenn *Diphensäureanhydrid* 20 bis 30 Minuten mit wässerigem Ammoniak gekocht wird; die Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 193° schmelzenden Tafeln und verwandelt sich bei der Destillation oder bei längerem Erhitzen bis zum Sieden in *Diphenimid*, $[-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-]=NH$, welches aus heifsem Alkohol umkrystallisirt oder sublimirt, farblose, zwischen 219 bis 220° schmelzende Nadeln bildet, in heifsem Wasser, Aether und kaltem Alkohol wenig, in Alkalicarbonaten nicht, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform und auch in kalter, nicht zu concentrirter Natronlauge unverändert löslich ist [2]). Die *Dampfdichte* dieses bei der Temperatur des siedenden Schwefels unzersetzt verdampfenden *Imids* fanden Sie = 7,67. Diphenimid geht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in wässeriger Lösung wesentlich in *Diphenaminsäure*, in alkoholischer Lösung in *Diphensäure-Aethyläther*, bei gelindem Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak in *Diphenamid* (*Diphensäurediamid*) über. Letzteres bildet mikroskopische Tafeln, schmilzt bei 208 bis 209°, verwandelt sich beim Sieden wieder in das Imid und löst sich nicht in kalter Natronlauge. Gleiche Moleküle *Phenylhydrazin* und *Diphensäureanhydrid* vereinigen sich unter Wärmeentwickelung,

---

[1]) Nach dem von Hessert zur Reduction des Phtalylchlorids angegebenen Verfahren, JB. f. 1877, 621, Anm. [6]). — [2]) *Diphensaures Ammonium* liefert bei der Destillation als Hauptproduct *Diphenylenketon*, ferner *Diphenimid* und einen bei ca. 165° schmelzenden *Körper*.

selbst beim Erhitzen auf 200°, ohne Abspaltung von Wasser[1]; durch Ausziehen des Rohproductes mit verdünnter Salz- oder Essigsäure, Aufnehmen des Rückstandes in Sodalösung, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hellgelbe Krystalle, welche aus dem ersten *Hydrazid* der *Diphensäure* bestehen. Wegen der Analogie mit der Anilidophtalaminsäure[2]) ist die Verbindung als *Anilidodiphenaminsäure*, $(C_6H_5N_2H_2)CO-C_6H_4-C_6H_4-COOH$, zu bezeichnen. Sie schmilzt bei 174° (corr.), erscheint als Pulver fast weifs, ist wenig in Aether und Chloroform, reichlich in Alkohol, sowie in Alkalien und kohlensauren Alkalien, nicht in Wasser löslich; Eisenchlorid färbt ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure violett. Die Säure ist beständiger als das entsprechende Phtalsäurederivat und geht selbst bei einstündigem Erhitzen auf 230 bis 250° nur unvollständig in das zweite *Hydrazid* der *Diphensäure*: *Anilidodiphenimid*, $[-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-]=N-NHC_6H_5$, Schmelzpunkt 150°, über, welches beim Behandeln des Rückstandes mit warmer Sodalösung hinterbleibt. Zur Darstellung der *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* empfehlen Graebe und Aubin jetzt, die *Diphensäure* (10 g) mit concentrirter Schwefelsäure (ca. 25 ccm) während fünf bis zehn Minuten auf 150° (nicht höher!) zu erhitzen und weiter zu verfahren, wie früher[3]) angegeben. Die Säure ist ziemlich leicht in Aether, kaum in siedendem Wasser löslich; sie destillirt zum gröfsten Theil unverändert. Ihre Salze zeichnen sich durch eine schöne, goldgelbe Farbe aus. Das *Ammoniumsalz*, $C_{14}H_7O_3NH_4 . H_2O$, löst sich leicht in heifsem, viel schwieriger in kaltem Wasser und zersetzt sich bei 100°; das *Natriumsalz* krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser; hinsichtlich der Löslichkeit verhält es sich ähnlich wie das Ammoniumsalz; das *Silbersalz*, $C_{14}H_7O_3Ag$, ein hellgelber Niederschlag, ist in Wasser etwas löslich. Das destillirbare *Chlorid*[4]) krystallisirt aus Ligroïn in grofsen, gelben, bei 128° schmelzenden Krystallen, zersetzt sich nur langsam beim Er-

---

[1]) Zur Vollendung der Reaction erwärmt man 1/2 bis 1 Stunde auf dem Wasserbade. — [2]) JB. f. 1887, 1184. — [3]) JB. f. 1887, 2119. — [4]) JB. f. 1887, 2120; aus je 1 Mol. der Säure und Phosphorchlorid dargestellt.

wärmen mit Wasser und wird von Alkalien leicht gelöst. Mischt man 1 Thl. *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid, erhitzt die Röhre nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung einige Minuten auf dem Wasserbade, dann zugeschmolzen drei bis vier Stunden auf 150 bis 160°, destillirt im Oelbade und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn, so erhält man farblose, bei 95° schmelzende Krystalle des *Trichlorids* $\underline{C_6H_4-CCl_2-C_6}H_3(COCl)$ [1]), welches sich auch in Benzol löst, von Wasser und kohlensauren Alkalien in der Kälte nur äufserst schwer angegriffen und bei längerem Kochen mit Wasser wieder in *Diphenylenketonmonocarbonsäure* verwandelt wird. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete, alkoholische Lösung des Trichlorids scheidet beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 73° ab, deren Chlorgehalt einer Verbindung $\underline{C_6H_4-CCl_2-C_6}H_3(COOC_2H_5)$ entspricht, beim Kochen des Trichlorids mit 95 procentigem Alkohol entsteht der *Aethyläther* der *Ketonsäure*, durch Reduction mit Zink und Essigsäure *Fluorenmonocarbonsäure* (siehe unten). Das sich bei kurzem Kochen von *diphenylenketonsaurem Natrium* mit etwas überschüssigem *salzsaurem Hydroxylamin* in alkoholischer Lösung bildende, durch Wasser fällbare, krystallinische *Acetoxim*, $\underline{C_6H_4-C(NOH)-C_6}H_3(COOH)$, schmilzt bei 263°, zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur, ist wenig in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Aus den hellgelb gefärbten, alkalischen Lösungen wird es durch Säuren unverändert gefällt. Die Lösung des Acetoxims in Ammoniak giebt mit Silbernitrat ein hellgelbes, krystallinisches *Silbersalz*, $\underline{C_6H_4-C(NOH)-C_6}H_3-COOAg$. Das *Hydrazon* der *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure*, $\underline{C_6H_4-C(N_2HC_6H_5)-C_6}H_3(COOH)$, erhält man am besten durch Erhitzen der *Säure* mit *Phenylhydrazin* in geringem Ueberschufs auf 150 bis 160° während 10 bis 15 Minuten, Versetzen der Schmelze mit Wasser, Ansäuern

[1]) Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem vorigen Chlorid beim Erwärmen mit (1 Mol.) Phosphorpentachlorid.

und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol; es bildet sich in Form eines gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlages auch beim Vermischen von Lösungen eines *Salzes* der *Diphenylenketoncarbonsäure* und *salzsaurem Phenylhydrazin* in der Kälte. Die Verbindung ist in Aether und Alkohol ziemlich gut löslich, krystallisirt aus letzterem in gelben oder bräunlichgelben Nadeln und Säulen, die bei 205° schmelzen und sich bei 210° unter Gasentwickelung zersetzen. Das Hydrazon wird selbst beim Kochen mit verdünnter Natronlauge nicht verändert, seine bräunlichgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch Eisenchlorid grün. — Durch Erwärmen des *Trichlorids* der *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* (siehe oben) mit Zinkstaub und nicht ganz wasserfreier Essigsäure, Filtriren und Fällen mit Wasser erhält man die aus Aether gut krystallisirende, bei 175° schmelzende *o-Fluorenmonocarbonsäure*, $\underline{C_6H_4-CH_2-C_6}H_3(COOH)$, die in kaltem Wasser wenig, ziemlich leicht in heifsem, reichlich in Aether, Alkohol und Essigsäure löslich ist und sich von der Ketonsäure, wie auch der o-Carbonsäure des Fluorenalkohols (siehe unten) dadurch unterscheidet, dafs sie von concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgenommen wird. Letztere Säure, ein Isomeres der Diphenylenglycolsäure, kann auch als *Mesoxyfluoren-o-carbonsäure* bezeichnet werden. Um sie darzustellen, fügt man zu einer Auflösung von 10 g *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* in 80 ccm 10 procentigem Ammoniak allmählich 20 g Zinkstaub, erwärmt schliefslich bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade, filtrirt und krystallisirt die mit Salzsäure gefällte Säure aus heifsem Wasser oder aus Benzol um. Die *Fluorenalkohol-o-carbonsäure*, $\underline{C_6H_4-CH(OH)-C_6}H_3(COOH)$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich gut in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; sie schmilzt bei 203°; von Essigsäure wird sie nicht, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte intensiv grün gefärbt. Mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt, liefert sie, wie die *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure*, *Fluoren* [1]),

[1]) Der Siedepunkt des *Fluorens* lag bei 296° (Druck?); das Pikrat

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die *Ketonsäure.*

Das nach Graebe und Mensching[1]) aus dem vermeintlichen Diphensäureanhydrid — der *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure* — und *Phenol* entstehende phtaleïnähnliche *Condensationsproduct* hat später Chr. Ris[2]) wiederholt studirt. Man stellt dasselbe genau nach den von A. Baeyer[3]) für das Phenolphtaleïn gemachten Angaben dar, indem man 15 g der *Ketonsäure* mit 20 g *Phenol* und 25 g Zinnchlorid fünf Stunden auf 115 bis 120° erhitzt, den Kolbeninhalt noch warm in Wasser gieſst, den Niederschlag durch Auskochen von Phenol befreit, in Natriumcarbonat löst, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und das Rohproduct[4]) durch wiederholtes Fällen aus Alkohol oder Essigsäure reinigt. Das auf diese Weise gewonnene krystallinische Pulver schmilzt bei 165°[5]), löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sowie, mit fuchsinrother Farbe, in Alkalicarbonaten; seine (neutrale) Lösung in Ammoniak giebt mit Silbernitrat ein rothbraunes, in Wasser etwas lösliches *Silbersalz*, dem unter der Voraussetzung, daſs das Phenolderivat die Constitution $\underline{C_6H_4-C}[C_6H_4OH]_2\underline{-C_6}H_3(COOH)$ besitzt, die Formel $\underline{C_6H_4-C}[C_6H_4OH]_2\underline{-C_6}H_3(COOAg)$ zukommt. Das Condensationsproduct liefert bei fünf- bis sechsstündigem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° eine aus Methylalkohol krystallisirende, bei 130° unter Zersetzung unvollständig schmelzende *Diacetylverbindung*, $C_{26}H_{16}O_4(CH_3CO)_2$, beim Erhitzen mit Zinkstaub wesentlich *Fluoren*, *Phenol* und *Benzol*. Die obige Formel findet eine Stütze in der Thatsache, daſs auch aus *Diphenylenketon*[6]) unter ähnlichen Umständen ein bei 300° noch nicht schmelzendes, rothgefärbtes Condensationsproduct entsteht[7]),

---

krystallisirte in schönen, goldgelben, nicht in rothen oder rothgelben Nadeln, wie das Pikrat aus Theerfluoren. — [1]) JB. f. 1880, 891. — [2]) Ann. Chem. 247, 284. — [3]) JB. f. 1880, 673. — [4]) Die Ausbeute beträgt 20 bis 22 g; bei Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel ist sie geringer. — [5]) Die genaue Beobachtung des Schmelzpunktes ist schwierig. — [6]) JB. f. 1885, 715; f. 1887, 2120. — [7]) Vgl. auch Arch. ph. nat. [3] 19,

dem Graebe und Aubin wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalicarbonaten unter Vorbehalt die Formel $\underbrace{C_6H_4-C[C_6H_4OH]_2-C_6H_4}$ beilegen. Dasselbe löst sich in ätzenden Alkalien, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, aus welchem es mittelst Ligroïn gefällt werden kann. Das *Resorcinderivat* der *o-Diphenylenketonmonocarbonsäure*, $\underbrace{C_6H_4-C[C_6H_3(OH)_2]_2-C_6H_3}(COOH)$, ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, welches sich in kohlensauren Alkalien mit gelbrother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löst, wird wie die Phenolverbindung dargestellt und gereinigt.

J. Gorodetzky und C. Hell[1]) stellten fest, dafs *Anilin* auf den *Diäthyläther der Dibrombernsteinsäure*[2]) in ganz anderer Weise einwirkt als auf diese selbst[3]). Sie erhitzten 1 Mol. des *Esters* mit 4 Mol. *Anilin* auf dem Wasserbade, wobei schon nach wenigen Minuten eine reichliche Krystallabscheidung eintrat, versetzten die Masse nach dem Erkalten mit Aether, filtrirten, wuschen den Rückstand mit Aether aus, digerirten ihn mit schwach salzsaurem Wasser und krystallisirten das ungelöst Gebliebene aus heifsem Alkohol um. Der so gewonnene *Dianilidobernsteinsäure-Aethyläther*, $[C_2H_5OOC-CH(NHC_6H_5)-]_2$, bildet feine, weifse, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 150°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform und heifsem Alkohol. Aus seinen Lösungen in concentrirter Schwefel- oder Salzsäure wird er durch Wasser wieder gefällt. Salpeter-Schwefelsäure führt ihn in ein *Nitroderivat* über. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 60 bis 70° erhält man daraus das weifse *Kalisalz* der *Dianilidobernsteinsäure*, welches durch Lösen in sehr wenig Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann; noch leichter läfst sich auf diese Weise das in Wasser viel schwieriger lösliche *Natriumsalz* rein gewinnen. Die aus der verdünnten Lösung der

---

567; die Verbindung wurde dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g *Diphenylenketon*, 7,5 g *Phenol* und 10 ccm Zinnchlorid auf 115 bis 120°, das Rohproduct in Natronlauge gelöst, die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt. — [1]) Ber. 1888, 1795. — [2]) Dieser JB., S. 1803. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 1342, 1501; f. 1887, 1951.

Salze durch Mineralsäuren gefällte amorphe Säure löst sich bei weiterem Säurezusatz wieder, um sich bald darauf im krystallinischen Zustande von Neuem abzuscheiden. Die reine *Dianilidobernsteinsäure* ist ein weifses, sehr leichtes, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, schmilzt gegen 190° unter Zersetzung, ist kaum löslich in Wasser, Petroleumäther und Benzol, etwas leichter löslich in Chloroform, Alkohol und warmem Aether; aus heifsem Eisessig krystallisirt sie in schönen, glänzenden Blättchen und wird von concentrirter Schwefel- und Salzsäure, wie es scheint, nicht unverändert aufgenommen. Bei ihrer trockenen Destillation entstehen *Anilin* und harzige Zersetzungsproducte. Die freie Säure und ihre Salze sind im Gegensatz zum Ester leicht veränderlich; sie nehmen beim Trocknen oder Behandeln mit überschüssigem Aetzkali eine bräunliche Farbe an, welche durch die Bildung einer *braunen Verbindung* bedingt ist, die einen viel weniger sauren Charakter besitzt als die Anilidosäure selbst [1]). Von den Salzen ist das *Natriumsalz* am leichtesten rein zu erhalten; es krystallisirt aus heifsem Wasser in theils concentrisch strahlig-, theils federförmig gruppirten, glänzenden Spiefsen und ist namentlich in überschüssiger Natronlauge schwer löslich. Das sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* scheidet sich nach Alkoholzusatz in anscheinend würfelförmigen Kryställchen ab. Das *Ammoniumsalz* löst sich sehr leicht in Wasser. *Calcium-*, *Blei-* und *Silbersalz* sind amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge; letzteres Salz zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder im Luftbade schon weit unter 100° unter Abscheidung von metallischem Silber. In der wässerigen Lösung der Alkalisalze bewirkt Eisenchlorid einen voluminösen, schmutzig grünen, beim Stehen nachdunkelnden, Nickelnitrat einen hellgrünen, Cobaltnitrat einen hellrosarothen, Kupfersulfat einen grünlichblauen, Mangan-, Quecksilberoxydulnitrat und Cadmiumsulfat einen weifsen, Quecksilberchlorid dagegen keinen Nieder-

---

[1]) Bezüglich des auf diese Eigenschaft gegründeten Verfahrens zur Reinigung der gefällten Rohsäure ist die Originalabhandlung zu vergleichen.

schlag. Die durch Zinksulfat[1]) entstehende gallertartige Fällung wird auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch. — *Hexabromdianilidobernsteinsäure-Aethyläther*, $[COOC_2H_5{-}CH(NHC_6H_2Br_3){-}]_2$, entsteht, wenn man die Lösung des Dianilidobernsteinsäure-Aethyläthers in Chloroform mit Brom (etwas mehr als 6 Mol.) versetzt, das Product im offenen Gefäfs sich selbst überläfst, das bromhaltige Chloroform zur Hälfte abdestillirt, den Rückstand in flacher Schale langsam verdunstet, die hinterbleibende klebrige Masse mit Petroleumäther behandelt und nach dem Festwerden mehrmals aus heifsem Petroläther umkrystallisirt. Die Verbindung wird auf diese Weise in concentrisch-strahligen Büscheln, aus Alkohol in durchsichtigen, glänzenden Nadeln gewonnen, ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, heifsem Petroläther und eben solchem Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt der aus Petroläther gewonnenen Krystalle liegt zwischen 98 bis 99°, während die aus Alkohol erhaltenen erst bei 103 bis 104° schmelzen. Durch alkoholisches Kali oder Natron wird der Aether verseift; das *Kaliumsalz* krystallisirt aus der erkalteten alkoholischen Lösung in schönen, sternförmig gruppirten Formen, aus Wasser in weifsen, in der Kälte ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das sehr viel schwerer lösliche *Natriumsalz* — 10000 Thle. Wasser lösen bei 20° nur 53 Thle. des Salzes — kann durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlornatrium, Natriumcarbonat oder einem anderen Natriumsalz erhalten und als *Reagens* auf *Natriumverbindungen* benutzt werden; aus heifsem Wasser krystallisirt es in schönen, perlmutterglänzenden Nadeln. Im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der Dianilidobernsteinsäure sind das *Ammonium-* und *Baryumsalz* der *Hexabromdianilidobernsteinsäure* in Wasser sehr schwer löslich und das *Silbersalz* sehr beständig. Auch die freie Säure selbst verändert sich viel weniger leicht, schmilzt unter Zersetzung gegen 230°, ist unlöslich in Wasser und wird auch von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen. Die bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure-Aethyläther

---

[1]) In der Originalabhandlung heifst es irrthümlich Zinnsulfat (*K.*).

entstehenden Nebenproducte, worunter ein *gelber Körper*, der sich aus dem ersten Filtrat nach Entfernung des Aethers bei weiterem Erhitzen den neu entstehenden Ausscheidungen beimengt, sind noch nicht untersucht worden.

A. Landriset[1]) gewann durch Erhitzen von *Phtalaldehydsäure* (o-Aldehydobenzoësäure)[2]) mit Cyankalium in wässeriger Lösung ein *Condensationsproduct* von der Zusammensetzung $(COOH)C_6H_4-CHOH-CO-C_6H_4(COOH)$[3]). Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, zersetzt sich, ehe es schmilzt, bei 112° und wird von Kaliumpermanganat zu *Diphtalylsäure*[4]) oxydirt. Aus dem *Aether* der *Phtalaldehydsäure* entsteht bei derselben Reaction (in alkoholischer Lösung) nur *Diphtalyl*[5]), aus *p-Monochlorbenzaldehyd* und Cyankalium in wässeriger oder alkoholischer Lösung ein halbfestes, durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigendes Product, wahrscheinlich das *p-Dichlorbenzoïn*, $C_6H_4Cl-CHOH-CO-C_6H_4Cl$, welcher Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure *p-Dichlorbenzil* vom Schmelzpunkt 80 bis 90° (?) liefert; letzteres geht durch kaustisches Kali in *p-Dichlorbenzilsäure*, $[C_6H_4Cl]_2{=}COH-COOH$, über.

A. Deninger[6]) unternahm im Anschlufs an die Arbeiten von Schmitt und Kretzschmar über Diphenoldicarbonsäure[7]) die Darstellung der homologen *Dikresoldicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$. Er neutralisirte *o-Dikresol*[8]) vom Schmelzpunkt 156° mit titrirter, alkoholischer Natronlauge, dampfte die Lösung im Wasserstoffstrome ein, erhitzte allmählich auf 180°, dann das hinterbliebene weifse, hygroskopische *Dikresolnatrium* (gepulvert) in einem Autoclaven eine Stunde lang mit flüssiger Kohlensäure auf 160°, löste das Product in Wasser, wusch die mit Salzsäure ausgefällte blaugraue, sehr voluminöse gallertartige Säure nach dem Abfiltriren, Trocknen und Pulverisiren mit heifsem Wasser, löste

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 19, 291 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2030. — [3]) Diese Verbindung wäre demnach die *Benzoïndi-o-carbonsäure*, $COOH_{[1]}C_6H_4-CHOH_{[2]}-CO_{[2]}-C_6H_4COOH_{[1]}$, und isomer mit der Benzoïndi-p-carbonsäure von H. Oppenheimer, JB. f. 1886, 1636. — [4]) JB. f. 1887, 2126 ff., 2139. — [5]) JB. f. 1887, 2128. — [6]) Ber. 1888, 1639. — [7]) JB. f. 1887, 2121. — [8]) Dargestellt aus o-Tolidin nach der Methode von Griefs.

sie in 95procentigem Alkohol und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit heifsem Wasser. Vortheilhafter ist es, die getrocknete Rohsäure in heifsem Pyridin zu lösen, das *Pyridinsalz* nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Pyridin mit Salzsäure zu zerlegen und die gewaschene Säure einmal mit Alkohol aufzunehmen. Die kleinen, weifsen Nädelchen der Dikresoldicarbonsäure schmelzen bei 290° noch nicht, sind unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Säure giebt als o-Oxycarbonsäure mit Eisenchlorid eine blaue (*o-Dikresol* eine gelbe) Färbung. Ihre Alkali- und Schwermetallsalze sind amorph, erstere leicht löslich in Wasser. Das *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{18}O_8$, bildet weifse Nadeln, zersetzt sich bei 163° ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether und reagirt gleichfalls mit Eisenchlorid. Fein gepulverte *Dikresoldicarbonsäure* verwandelt sich, mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht bis zum Beginn der Gasentwickelung erwärmt, in ein *Dinitrodikresol*, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(OH)_2$. Durch Auflösen des abfiltrirten und gewaschenen Rohproductes in Pyridin erhält man wohl ausgebildete, rothgelbe Nadeln einer *Pyridinverbindung*, die sich mit Alkohol und Aether auswaschen lassen, aber schon im Exsiccator ohne Veränderung ihrer Form und ferner durch Wasser Zersetzung erleiden. Das aus der Pyridinverbindung mit Salzsäure abgeschiedene *Dinitrodikresol* erwies sich als identisch mit dem *Dinitro-o-dikresol* von A. Gerber[1]), der den Schmelzpunkt etwas höher (zu 272 bis 273° gegen 270°) angiebt; es löst sich in Toluol, nicht in Chloroform und färbt sich mit Eisenchlorid blau. Von Zink und Eisessig wird es sehr leicht zu *Diamidodikresol* reducirt, dessen *schwefelsaures Salz* in schönen, weifsen Prismen krystallisirt.

A. Jeanrenaud[2]) machte Mittheilung über die Condensation von *Phenylessigaldehyd* mit *Ammoniak* und *Acetessigäther*. Er erhitzte 8 g (1 Mol.) des nach den Angaben von Erlenmeyer[3]) und Glaser[4]) dargestellten Aldehyds, 17 g (2 Mol.) Acetessig-

---

[1]) Dieser JB., S. 1079. — [2]) Ber. 1888, 1783. — [3]) JB. f. 1880, 871. — [4]) JB. f. 1867, 418; vgl. auch die JB. f. 1879, 712 citirte Abhandlung von Fittig und Binder, S. 140 ff.

äther und 20 g achtprocentigen alkoholischen Ammoniaks (reichlich 1 Mol.) unter dem Druck einer Quecksilbersäule von etwa 20 cm Höhe am Rückflufskühler, krystallisirte den nach dem Erkalten allmählich entstandenen Krystallbrei aus heifsem Alkohol um, und erhielt auf diese Weise den bei 115° schmelzenden *Benzyllutidinhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{20}H_{25}O_4N = C_5N\{(CH_3)_{2[\alpha]}, C_7H_{7[\gamma]}, (COOC_2H_5)_2, H_2\}$. Der auch in Aether und Benzol leicht lösliche Hydroäther bildet gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln. Bei der Oxydation mit Stickstofftrioxyd in alkoholischer Lösung geht er nicht in den erwarteten Benzyllutidindicarbonsäure-Aethyläther, sondern, unter Abspaltung des Benzylradicals in Form von *Benzoësäure*, in den *symmetrischen Lutidindicarbonsäure-Aethyläther*, $C_5HN(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ [1]), vom Schmelzpunkt 69°, über.

O. Döbner [2]) zeigte, dafs das früher [3]) von Ihm zur Synthese von *α-Alkylcinchoninsäuren* (*α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren*) angegebene Verfahren in weitem Umfange anwendbar ist. Er hat mittelst desselben folgende *Abkömmlinge* der *α-Phenylcinchoninsäure* dargestellt: 1) Die *o-Oxy-α-phenylcinchoninsäure*, $C_{16}H_{10}NO_3$, welche Er aus je 1 Mol. *Salicylaldehyd*, *Brenztraubensäure* und *Anilin* im Sinne der Gleichung $C_6H_4(OH, CHO) + CH_3-CO-COOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_4=[-N=C[C_6H_4OH]-CH=C(COOH)] + 2H_2O + H_2$ am besten in der Weise erhielt, dafs die drei Körper in alkoholischer Lösung unter Abkühlung allmählich zusammengebracht und die Mischung erst später einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die durch Umkrystallisiren aus Eisessig, dann aus heifsem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigte Säure bildet braungelbe, bei 238° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwieriger in Ligroïn und Aether, dagegen fast nicht in Wasser löslich sind. Das *Silber-*

---

[1]) JB. f. 1885, 1359, wo der Schmelzpunkt zu 73° angegeben ist; derselbe Lutidindicarbonsäure-Aethyläther entsteht auf ähnliche Weise aus dem Isopropyllutidinhydrodicarbonsäure-Aethyläther, wobei das betreffende Radical jedoch zerstört wird. — [2]) Ann. Chem. 249, 98. — [3]) JB. f. 1887, 2095 ff.

salz, $C_{16}H_{10}NO_3Ag$, ist ein hellgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag, das *Platindoppelsalz*, $(C_{16}H_{11}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, scheidet sich aus concentrirter, alkoholischer Lösung in goldgelben Nadeln ab. 2) Die *p-Isopropyl-α-phenylcinchoninsäure*, $C_6H_4=[-N=C[C_6H_4CH(CH_3)_2]-CH=C(COOH)]$, entsteht aus gleichen Molekülen *Cuminol*, *Brenztraubensäure* und *Anilin* durch Erwärmen der alkoholischen Lösung; man destillirt aus dem Reactionsproduct den Alkohol, dann unverändert gebliebenes Cuminol und Anilin mit Wasserdampf ab und krystallisirt die in Wasser schwer lösliche Säure aus Alkohol oder Eisessig um, woraus sie in hellgelben, bei 201° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Ein ganz anderer, *indifferenter Körper* bildet sich, wenn *Cuminol*, *Brenztraubensäure* und *Anilin* in kalter, ätherischer Lösung auf einander einwirken: $C_{10}H_{12}O + C_3H_4O_3 + 2\,C_6H_7N = C_{25}H_{24}N_2O + 3\,H_2O$; die sich sofort im reinen Zustande abscheidende Verbindung krystallisirt aus Alkohol, leichter aus Eisessig in schneeweifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. 3) Die *α-Phenylchininsäure*, $p-(OCH_3)C_6H_3=[-N=C(C_6H_5)-CH=C(COOH)]$ und *α-Phenyl-o-methoxyl-cinchoninsäure*, $o-(OCH_3)C_6H_3=[-N=C[C_6H_5]-CH=C(COOH)-]$, wurden erhalten aus äquimolekularen Gewichtsmengen *p-* resp. *o-Anisidin*, *Brenztraubensäure* und *Benzaldehyd*. Die *α-Phenylchininsäure* reinigt man vor dem Umkrystallisiren durch Ueberführen in das Ammonium- oder Natriumsalz. Sie krystallisirt aus den schon genannten Lösungsmitteln theils in gelben Krystallen, theils in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 237°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung besitzt, wie die der Chininsäure[1]), eine prachtvoll blaue, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende, durch Alkalien wieder erscheinende Fluorescenz. Die Ausbeute aus 50 g p-Anisidin beträgt etwa 18 g. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{12}NO_3Ag$, ist wie das der *p-Isopropyl-α-phenylcinchonin-* und der *α-Phenyl-o-methoxylcinchoninsäure* ein weifser, schwer löslicher Niederschlag. Letztere Säure krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln, aus Eisessig in gleich gefärbten, derben Krystallen; sie

[1]) JB. f. 1881, 938.

schmilzt bei 216°, löst sich nicht in Wasser oder Aether, in Mineralsäuren mit intensiv gelber, durch Alkalien verschwindender Farbe. Die alkoholische Lösung der Säure besitzt schwache grüne Fluorescenz; ihr *Bleisalz*, $(C_{17}H_{12}NO_3)_2Pb.H_2O$, ist ein weifser, schwer löslicher Niederschlag, das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in gelben Nadeln, jenes der isomeren *α-Phenylchininsäure* in orangerothen Krystallen ab. — Beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk (p-Isopropyl-α-phenylcinchoninsäure) gehen die vorstehend beschriebenen Säuren unter Abgabe von Kohlensäure in folgende, bei hoher Temperatur destillirende *Basen* über. *o-Oxy-α-phenylchinolin*, C_6H_4=[–N=C[$C_6H_4(OH)$]–CH=CH–], siedet oberhalb 360° als hellgelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel, krystallisirt aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° und löst sich sowohl in Säuren wie in Alkalien; das *Platinsalz* der Base, $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$, bildet hellgelbe, das *Pikrat*, $C_{15}H_{11}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, bei 184° schmelzende Nadeln. — *p-Isopropyl-α-phenylchinolin*, C_6H_4={–N=C[$C_6H_4CH(CH_3)_2$]–CH =CH–}, aus p-Isopropyl-α-phenylcinchoninsäure, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grofsen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 60°. Die Base löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; ihr *Chlorhydrat* krystallisirt aus heifser Salzsäure in Nadeln, das *Platinsalz*, $(C_{18}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, in kleinen, hellgelben, das *Dichromat*, $(C_{18}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$, in langen orangegelben Nadeln, das *Pikrat* aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 195°. — *α-Phenyl-p-methoxylchinolin*, p-$(CH_3O)C_6H_3$=[–N=C(C_6H_5)–CH=CH], aus α-Phenylchininsäure, destillirt erst bei sehr hoher Temperatur und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 133° schmelzenden Blättchen; das in kaltem Wasser schwer lösliche *Chlorhydrat*, $C_{16}N_{13}NO.HCl$, aus heifsem Wasser in langen, farblosen, das normale *Platindoppelsalz* in sehr kleinen, hellgelben, das bei 205° schmelzende *Pikrat* in ebenso gefärbten langen, das *Chromat* in orangegelben Nadeln. — Das *α-Phenyl-o-methoxylchinolin*, o-$(OCH_3)C_6H_3$ =[–N=C(C_6H_5)–CH=CH–], aus α-Phenyl-o-methoxyl-cinchoninsäure, ist ein dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, dessen Zu-

sammensetzung durch die Analyse des aus heiſsem Wasser in orangegelben Nadeln krystallisirenden *Platinsalzes*, $(C_{16}H_{13}NO . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$, festgestellt wurde; das *Chromat* bildet orangerothe Nadeln. — Die Cinchoninsäure selbst synthetisch darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen, da *Formaldehyd* resp. *Methylal* sich bei der Reaction zwischen *Brenztraubensäure* und *Anilin* nicht betheiligen, aus letzteren beiden Körpern vielmehr bekanntlich Aniluvitoninsäure [1]) entsteht.

Derselbe und P. Kuntze [2]) machten später die Beobachtung, daſs die zur Synthese von α-Alkylcinchoninsäuren geeignete Methode sich mit sehr gutem Erfolg auch auf das α- und *β-Naphtylamin* übertragen läſst. Beide Basen liefern mit einer Mischung von *Benzaldehyd* und *Brenztraubensäure* die entsprechenden *α-Phenylnaphtocinchoninsäuren*, $C_{20}H_{13}NO_2 : C_{10}H_7N_{[\alpha \text{ oder } \beta]}H_2 + C_6H_5CHO + CH_3CO\text{–}COOH = C_{10}H_6{=}[\text{–}N_{[\alpha \text{ oder } \beta]}{=}C(C_6H_5)\text{–}CH{=}C(COOH)\text{–}] + 2H_2O + H_2$, und zwar geht die Reaction hier ausnahmsweise auch in kalter, ätherischer Lösung in der angedeuteten Richtung von statten, ohne daſs neutrale Körper entstehen, wie solche unter ähnlichen Verhältnissen bei der Wechselwirkung von Aldehyden, Anilin und Brenztraubensäure beobachtet wurden [3]). Die beste Ausbeute an α-Phenylnaphtocinchoninsäuren wird in der Weise erzielt, daſs man in eine Lösung von je 1 Mol. *Brenztraubensäure* (60 g) und *Benzaldehyd* (73 g) in absolutem Alkohol eine kalte, alkoholische Lösung von 1 Mol. des betreffenden *Amins* (100 g) innerhalb einiger Minuten einflieſsen läſst und die heiſs gewordene Mischung noch vier bis fünf Stunden am Rückfluſskühler erwärmt [4]). Die ausfallende rohe *α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure* (aus α-Naphtylamin) wäscht man mit Alkohol, löst sie in verdünnter Natronlauge, kühlt die alkalische Flüssigkeit behufs Abscheidung erheblicher Harzmengen auf 50° ab, filtrirt, krystallisirt das aus der erkalteten Lösung gewonnene, sehr schwer lösliche *Natriumsalz* wiederholt aus heiſsem Wasser

---

[1]) JB. f. 1881, 833 f.; f. 1886, 938. — [2]) Ann. Chem. 249, 109. — [3]) JB. f. 1887, 2095 ff. — [4]) Die alkoholischen Lösungen dürfen wegen des heftigen Verlaufes der Reaction nicht zu concentrirt sein.

um, zerlegt es mittelst einer Säure, wäscht den voluminösen Niederschlag mit heifsem Wasser und krystallisirt ihn aus einer Mischung von Alkohol und Aceton um. In etwas anderer Weise reinigt man die *α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure* (aus β-Naphtylamin). Das in heifsem Alkohol sehr schwer lösliche Rohproduct wird mit solchem gewaschen, mit Aether ausgezogen und die ungelöst bleibende Säure aus einer Mischung von Alkohol und wenig concentrirter Salzsäure umkrystallisirt; zur Reindarstellung gröfserer Mengen ist es vortheilhafter, die Rohsäure in heifsem, verdünntem Ammoniak zu lösen und das sich aus dem Filtrat beim Erkalten in langen, weifsen Nadeln abscheidende *Ammoniumsalz* nach wiederholtem Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Wasser durch anhaltendes Kochen mit Wasser zu zerlegen. Die Ausbeute an αα-Säure beträgt circa 30, die an αβ-Säure 53 Proc. der berechneten Menge. Beide Säuren krystallisiren in citronengelben Nadeln, die α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig in kleinen, farblosen Nadeln; die Eigenschaften der Säuren und ihrer *Salze* sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich.

α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6=[-N_\alpha=C(C_6H_5)-CH=C(COOH)-]$	*α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{10}H_6=[-N_\beta=C(C_6H_5)-CH=C(COOH)-]$
Schmelzpunkt 300°.	296°.
Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.	Wie nebenstehend.
Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, löslich in heifsem Alkohol, Aceton, Chloroform, heifsem Eisessig, sowie concentrirten, heifsen Mineralsäuren.	In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich.
Scheidet sich aus letzteren beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser unverändert ab.	Wie nebenstehend.

α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6{=}[-N_\alpha{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C(COOH){-}]$	*α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure,* $C_{10}H_6{=}[-N_\beta{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C(OOOH){-}]$
Salze:	
Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{12}NO_2Na . ^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in asbestähnlichen, seideglänzenden, langen, büschelförmig gruppirten leichten Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge zu einem in der Kälte erstarrenden Oel.	5 Mol. Krystallwasser enthaltende, seideglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.
Kaliumsalz: weit kürzere, leichter lösliche Nadeln.	Gleicht in Zusammensetzung und Aussehen dem Natriumsalz.
Ammoniumsalz: in Wasser sehr leicht löslich, zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen.	
Calciumsalz: $(C_{20}H_{12}NO_2)_2Ca . 4H_2O$, weifse, in Wasser fast unlösliche Flocken.	Farblose, kurze, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln mit 6 Mol. Wasser.
Silbersalz: $C_{20}H_{12}NO_2Ag$, weifses, unlösliches Pulver.	Weifser, flockiger Niederschlag.
Zinksalz: citronengelber Niederschlag.	$(C_{20}H_{12}NO_2)_2Zn . 2H_2O$, citronengelbe Flocken.
Bleisalz: orangegelb, flockig.	
Kupfersalz: grüne Flocken. Letztere drei Salze haben normale Zusammensetzung und sind wasserfrei.	$(C_{20}H_{12}NO_2)_3Cu_2 . H_2O$, hellgrüner, flockiger, nach dem Trocknen nahezu farbloser Niederschlag.
Aethyläther: $C_{20}H_{12}NO_2(C_2H_5)$, kann mittelst des Salzsäureverfahrens oder aus dem Silbersalz dargestellt werden. Aus Aether lange, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 103°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.	

Die sehr beständigen α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäuren verhalten sich beim Erhitzen für sich über ihren Schmelzpunkt nicht ganz

gleich, nur die aus β-Naphtylamin dargestellte Säure spaltet sich hierbei glatt, beide zerfallen dagegen leicht bei der Destillation [1]) mit 3 Thln. Natronkalk in Kohlensäure und die betreffenden, oberhalb 360⁰ übergehenden *α-Phenylnaphtochinoline*:

α-Phenyl-α-naphtochinolin, $C_{10}H_6$=[-$N_α$=C(C_6H_5)-CH=CH-]	*α-Phenyl-β-naphtochinolin,* $C_{10}H_6$=[-$N_β$=C(C_6H_5)-CH=CH-]
Krystallisirt aus Aether-Alkohol in gut ausgebildeten, hellgelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 68⁰.	Weifse, seideglänzende Nadeln, zuweilen perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 188⁰, sublimirt bei gelindem Erhitzen in feinen Nadeln; der Dampf besitzt einen charakteristischen, an Diphenyl erinnernden Geruch.
Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Lösungen zeigen eine schwach grüne Fluorescenz, die heifse, amylalkoholische Lösung ausgesprochenen Dichroïsmus, u. z. im durchfallenden Licht erscheint dieselbe orangegelb, im reflectirten intensiv laubgrün.	Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.
Wird von verdünnten Mineralsäuren schwer, von concentrirten, sowie von Eisessig beim Erwärmen leicht aufgenommen und daraus durch Wasser wieder gefällt.	Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirten in der Wärme, mit blaugrüner Fluorescenz. Aus den Lösungen der Base in heifser, concentrirter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure scheiden sich beim Verdünnen die entsprechenden, nur in Gegenwart freier Säure beständigen *Salze* in hellgelben Nadeln ab.

[1]) Hierbei findet aufserdem, ebenso wie bei der Spaltung der anderen α-Alkylcinchoninsäuren, eine lebhafte Wasserstoffentwickelung statt.

α-Phenyl-α-naphtochinolin, $C_{10}H_6$=[–N_α=C(C_6H_5)–CH=CH–]	*α-Phenyl-β-naphtochinolin*, $C_{10}H_6$=[–N_β=C(C_6H_5)–CH=CH–]
Salze:	
Platindoppelsalz: $(C_{19}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$, orangegelber, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.	Feine, gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, mit nur 1 Mol. Krystallwasser.
Pikrat: $C_{19}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.	Metallisch glänzende, goldgelbe Blättchen, die bei 250° schmelzen, in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich sind.
Dichromat: $(C_{19}H_{13}N)_2 . H_2Cr_2O_7$, orangerother, in Wasser sehr schwer, in heifsem Eisessig löslicher Niederschlag.	Feine, orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.
Das Jodmethylat konnte nicht dargestellt werden.	Das *Jodäthylat*, erhalten durch Erhitzen der Base mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 190°, krystallisirt in orangegelben, concentrisch gruppirten Blättchen vom Schmelzpunkt 232°, ist fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Das *α-Phenyl-α-naphtochinolin* geht durch Zinn und Salzsäure, schneller durch Reduction mittelst Natrium in siedender, amylalkoholischer Lösung in *Tetrahydro-α-phenyl-α-naphtochinolin*, $C_{19}H_{17}N = C_{10}H_6$=[–$NH_\alpha$–CH($C_6H_5$)–$CH_2$–$CH_2$–], über. — Diese Verbindung ist ein oberhalb 400° siedender, klarer, honiggelber Syrup von sehr schwach basischen Eigenschaften; sie löst sich nicht in verdünnten Säuren, kaum in concentrirter, heifser Salzsäure, leicht in Aether, heifsem Alkohol sowie in concentrirter Schwefelsäure, woraus sie durch Wasser als ölige Emulsion abgeschieden wird. Ihre mit Salzsäure angesäuerte, alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett bis blutroth gefärbt; in der schwefelsauren Lösung entsteht durch Kaliumdichromat ein tiefblauer, flockiger, allmählich grün, zuletzt farblos werdender

Niederschlag. Platinchlorid oxydirt die Base unter Abscheidung von metallischem Platin, mit salpetriger Säure entsteht eine ölige, die Liebermann'sche Reaction gebende *Nitrosoverbindung.* Die durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure aus der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure — wenn auch schwieriger — entstehenden syrupösen, noch nicht ganz rein erhaltenen Reductionsproducte färben sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv roth und liefern mit Kaliumdichromat einen *blauen Farbstoff*; dieselben sind augenscheinlich identisch mit den sich bei der Darstellung der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure bildenden, in der Mutterlauge gelöst bleibenden Nebenproducten.

Döbner und Kuntze unterwarfen sodann, um einen Beweis für die Richtigkeit der von Ihnen aufgestellten Constitutionsformeln

zu erbringen, beide α-Phenylnaphtocinchoninsäuren der Oxydation; die α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure wird, wie die aus ihr gewonnene Base, durch die meisten Oxydationsmittel kaum angegriffen, bei Einwirkung concentrirter, kochender Salpetersäure liefert sie zwei *Nitroverbindungen.* Aus *α-Phenyl-β-naphtochinolin* wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung eine sehr geringe Menge einer bei 235° unter Zersetzung schmelzenden Säure gewonnen, die nach ihrer Zusammensetzung eine *Diphenylpyridindicarbonsäure* gewesen sein dürfte. Bessere Resultate wurden bei der Oxydation der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erzielt. Die Säure ging hierbei unter Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff in eine *Diphenylpyridintricarbonsäure*, $C_{20}H_{13}NO_6$, über [1]):

[1]) Diese Umwandlung entspricht dem Uebergang des Phenanthrens

CH CH
HC C CH
HC C
C C-COOH + O_4 =
CH C
N CH
C
C_6H_5

CH
HC C-COOH
HC C C-COOH
CH C C-OOH
N CH
C
C_6H_5

als weiteres Oxydationsproduct dieser Säure entstand eine *Ketonsäure*, $C_{19}H_{11}NO_3$, neben *Benzoësäure* [1]). Die Oxydation wurde in üblicher Weise ausgeführt, der Manganniederschlag sodann mehrmals ausgekocht und die aus den eingeengten, alkalischen Flüssigkeiten durch Ansäuern erhaltene Fällung wiederholt mit heifsem Wasser, oder zweckmäfsiger sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen, wobei nur die Tricarbonsäure in Lösung ging. Die Ausbeute an Diphenylpyridintricarbonsäure betrug, wenn die Oxydation in sehr verdünnter Lösung bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur vorgenommen wurde, aus 20 g α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure im günstigsten Fall 5 g, bei Anwendung concentrirter, siedender Lösungen entstand vorwiegend, unter Umständen sogar ausschliefslich, die *Ketonsäure* (bis zu 2 g aus 20 g) [2]). Jene *α-α_1-Diphenylpyridintricarbonsäure* krystallisirt am besten aus alkoholischer, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzter Lösung; sie bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren sehr zarte, farblose, bei 250° unter Kohlensäureentwickelung schmelzende Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem,

---

in Diphensäure, vgl. Fittig und Ostermayer, JB. f. 1873, 393, sowie der Bildung von α-Phenylpyridindicarbonsäure aus α-Naphtochinolin, JB. f. 1883, 1328 (Skraup und Cobenzl). — [1]) Die in nicht unbeträchtlicher Menge entstandene Benzoësäure fand sich in dem Filtrat von den beiden anderen Säuren. — [2]) Geringe Mengen der Ketonsäure entstehen auch bei Oxydation der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung; gegen andere Oxydationsmittel ist die Säure dagegen sehr beständig; auch α-Phenylnaphtochinolin wird von alkalischer Permanganatlösung schwer angegriffen, in schwefelsaurer Lösung dagegen leicht oxydirt; es entstehen dabei minimale Mengen einer noch nicht näher untersuchten Säure.

leichter löslich in siedendem, besonders säurehaltigem Wasser; von Aether wird sie schwer, von Amylalkohol leicht, sehr leicht von Aceton aufgenommen. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{10}NO_6Ag_2$, sowie die durch Bleinitrat und Quecksilberchlorid in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes entstehenden Niederschläge sind weifs und flockig; Eisenchlorid und -sulfat rufen eine fleischfarbige, Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor. Bei der Destillation mit Natronkalk (4 Thln.) zerfällt die Säure in 3 Mol. Kohlensäure und *α-α_1-Diphenylpyridin*, $(C_6H_5)_2C_5H_3N = C_{17}H_{13}N$. Man löst das weit oberhalb 360° destillirende, orangerothe, zimmtartig riechende Oel in verdünnter Salzsäure, fällt aus dem Filtrat das Chromat (siehe unten) und krystallisirt die aus letzterem abgeschiedene Base aus Aether um. Dieselbe schmilzt zwischen 71 bis 73°, verdampft merklich oberhalb 100°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das in kaltem Wasser fast unlösliche *Chromat* krystallisirt aus heifsem in langen, orangerothen, wasserfreien Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{17}H_{13}N)_2 . H_2Cr_2O_7 . (C_{17}H_{13}N)_2 . H_2CrO_4$. Aufserdem wurden dargestellt ein orangerothes, krystallinisches *Platinsalz* und ein gelbes *Pikrat*. Die oben erwähnte Säure $C_{19}H_{11}NO_3$, die *α-Phenylpyridinphenylenketonmonocarbonsäure* (siehe unten), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in leichten, langen, seideartigen, aus Eisessig in kurzen, glänzenden, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°. Sie ist in Aceton und Aether schon in der Kälte, in verdünnten Säuren dagegen nicht löslich; aus ihrer Lösung in concentrirten Säuren wird sie durch Wasser unverändert gefällt. Das *Silbersalz*, $C_{19}H_{10}NO_3Ag$, scheidet sich in hellgelben, fast unlöslichen Flocken ab. Das *Ammonium-* und die *Alkalisalze* bilden gelbe, wollige, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln; aus der verdünnten Lösung des ersteren fällen Baryum- und Calciumchlorid einen hellgelben, krystallinischen, Bleinitrat einen citronengelben, Kupfersulfat und Eisenchlorid einen hellgrünen resp. dunkelorangerothen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Um einen Anhaltspunkt für die Constitution der Säure $C_{19}H_{11}NO_3$ zu gewinnen, wurde dieselbe mit 5 Thln. Natronkalk destillirt und das oberhalb 400° übergehende Oel, nachdem

es erstarrt war, aus Alkohol umkrystallisirt. Döbner und Kuntze erhielten auf diese Weise feine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 68°, die sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether lösten. Die alkoholische Lösung zeigte braune, die in Eisessig grüne Fluorescenz. Aus der Thatsache, dafs aus der salzsauren Lösung des Körpers durch Kaliumdichromat ein orangerothes, krystallisirbares, *neutrales Chromat*, $(C_{18}H_{11}NO)_2CrO_3$, andererseits mittelst salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonat farblose, gut entwickelte Krystalle einer bei 84° schmelzenden *Isonitrosoverbindung* erhalten wurden, läfst sich der Schlufs ziehen, die Base $C_{18}H_{11}NO$ sei *α-Phenylpyridinphenylenketon*, C_6H_4–CO–$C_5[C_6H_5]H_2N$, und die Säure, aus welcher sie entsteht, die *α-Phenylpyridinphenylenketonmonocarbonsäure* (siehe oben).

HC CO
HC
C
HC
C C-COOH
CH C
N CH
C
C_6H_5

S. Kapf und C. Paal[1]) gewannen durch Einwirkung von *Phenacylbromid*[2]) auf eine alkoholische Lösung von *Natriumbenzoylessigäther*[3]) und Eingiefsen der schliefslich kurze Zeit erwärmten Mischung in Wasser den *Phenacylbenzoylessigäther*, $[C_6H_5–CO]CH[CH_2–CO–C_6H_5]COOC_2H_5 = C_{19}H_{18}O_4$. Derselbe ist — auch im Vacuum — nicht unzersetzt destillirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen; sehr grofse, wohl ausgebildete, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 55 bis

[1]) Ber. 1888, 1485, 3053; vgl. auch C. Paal, JB. f. 1883, 1220, über die Einwirkung von Phenacylbromid (Monobromacetophenon) auf Natriumacetessigäther. — [2]) JB. f. 1883, 982. — [3]) JB. f. 1883, 1199; f. 1885, 1446; f. 1886, 1457; f. 1887, 2050.

58° erhält man aus einer ätherischen oder Benzol-Ligroïnlösung. Die Verseifung des Esters durch verdünnte Kalilauge vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur — rascher in Gegenwart von etwas Alkohol — gleichzeitig nach zwei Richtungen, vorwiegend jedoch im Sinne der ersten der nachstehenden Gleichungen: I. $[C_6H_5CO]CH[CH_2{-}CO{-}C_6H_5]COOC_2H_5 + 2KOH = C_6H_5COOK + C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOK + C_2H_5OH$; II. $[C_6H_5CO]CH[CH_2{-}CO{-}C_6H_5]COOC_2H_5 + KOH = [C_6H_5CO]CH[CH_2{-}CO{-}C_6H_5]COOK + C_2H_5OH$; III. $[C_6H_5CO]CH[CH_2{-}CO{-}C_6H_5]COOK + KOH = [C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}]_2 + K_2CO_3$. Das nach II. vorübergehend entstehende, sehr unbeständige *Kaliumsalz* der *Diphenacylmonocarbonsäure* zerfällt nach III. in Kaliumcarbonat und das Doppelketon *Diphenacyl* oder *Diphenyläthylendiketon* [1]. Diese Verbindung bleibt ungelöst, wenn man das aus den bei der Verseifung erhaltenen Kalisalzen gefällte Säuregemisch mit verdünnter Sodalösung behandelt. Die nach Gleichung I. entstandene *Benzoë-* und *β-Benzoylpropionsäure* können mittelst Wasserdampf von einander getrennt werden. — Beim Vermischen einer heifsen, alkoholischen Lösung des Phenacylbenzoylessigäthers mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali, bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung das *Kaliumsalz* der *Phenylacetylenbenzoylessigsäure*: $[C_6H_5CO]CH[CH_2{-}CO{-}C_6H_5]COOC_2H_5 + KOH = [C_6H_5CO]CH[C{\equiv}C{-}C_6H_5]COOK + C_2H_5OH + H_2O$ [2]. Aus der heifsen, wässerigen Lösung des mit Alkohol und Aether gewaschenen Salzes fällt Salzsäure die zugehörige *Säure* $C_{17}H_{12}O_3$, welche am besten aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, sowie Eisessig, krystallisirt in seideglänzenden, leuchtend gelben Nadeln — aus Benzol in Blättchen — vom Schmelzpunkt 135° und destillirt (in kleinen Mengen) unter geringer Zersetzung. Dieselbe Säure erhält man auch direct bei der Destillation des *Phenacylbenzoylessigäthers* unter vermindertem Druck (40 mm), als zwischen 270 bis 280° siedende, bald kry-

[1]) JB. f. 1887, 1432, 2073. — [2]) Ausbeute 80 bis 85 Proc. der theoretischen.

stallinisch erstarrende Flüssigkeit [1]). Das *Kaliumsalz* (s. o.) ist vollkommen unlöslich in überschüssigem Alkali, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, woraus es in gelben, sehr dünnen, langen, biegsamen Nadeln oder Fäden mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt; aus heifsem Alkohol, der es ziemlich leicht aufnimmt, bildet es gelbe, kurze Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Calcium- und Baryumchlorid gelbe, flockige, vollkommen unlösliche Niederschläge, mit Mangansulfat und Quecksilberchlorid eine voluminöse, chamoisfarbige, mit Kupfersulfat eine gelbgrüne und mit Silbernitrat eine gelbe, sich rasch schwärzende Fällung. Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem *Phenylhydrazin* und vorsichtigen Versetzen der erkalteten Masse mit Eisessig, erhielten Sie einen gelben, körnigen, annähernd bei 100° schmelzenden *Körper*, der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Wasser — löslich war, sich aber daraus wegen eintretender Verharzung nicht umkrystallisiren liefs; wahrscheinlich kommt demselben die Formel $[C_6H_5-C(N_2HC_6H_5)]CH(C\equiv CC_6H_5)-CON_2H_2C_6H_5$ zu. Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure liefert mit Brom weifse, bei 200° schmelzende Nadeln eines *Substitutionsproductes*, wird von Reductionsmitteln in saurer wie in alkalischer Lösung nur schwer angegriffen und giebt mit Hydroxylamin ein *Oxim*; behandelt man eine Lösung derselben in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit Phosphorchlorid und trägt die Flüssigkeit in gekühlten Methylalkohol ein, so erhält man orangegelbe Nadeln eines (chlorhaltigen) *Methylesters*. — Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure wird durch Mineralsäuren glatt in *α-α_1-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure*, $[C_6H_5]_2C_4HO(COOH) = C_{17}H_{12}O_3$, übergeführt; man kocht sie zu diesem Zwecke unter Zusatz von etwas Alkohol mit rauchender Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe [2]), löst das Reactionsproduct in stark verdünntem Alkali und kry-

---

[1]) Hier entspricht die Ausbeute nur 20 Proc. der berechneten Menge; wahrscheinlich bildet sich bei der Destillation anfangs der *Aethyläther* der *Phenylacetylenbenzoylessigsäure*, der durch das entstandene Wasser verseift wird. — [2]) Statt dessen kann man die Säure auch mit absolutem Alkohol übergiefsen und unter Erwärmen gasförmige Salzsäure einleiten.

stallisirt die aus dem Filtrat gefällte Diphenylfurfurancarbonsäure aus verdünntem Alkohol um. Sie krystallisirt daraus in schönen, weifsen, bei 217° schmelzenden Nadeln, destillirt fast unzersetzt, ist ziemlich leicht löslich in warmem Aether, eben solchem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Bei ihrer Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht von aromatischen Körpern nur Benzoësäure. Das in warmem Wasser leicht lösliche *Natriumsalz* wird durch überschüssiges Alkali in feinen, weifsen Nadeln gefällt; in heifsem Alkohol ist es leicht löslich; beim Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure tritt vollständige Zersetzung ein. Die wässerige Lösung dieses *Natriumsalzes* giebt mit Calcium-, Magnesium-, Zink-, Quecksilber-, Manganchlorid und Silbernitrat[1]) weifse, flockige, auch in heifsem Wasser fast unlösliche Fällungen, mit Baryumchlorid einen gallertartigen Niederschlag; Eisensulfat bewirkt eine hellrothbraune, Eisenchlorid eine schmutzigrothe, Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung. Der *Aethyläther*, $C_{19}H_{16}O_3$, bildet aus Aether oder verdünntem Alkohol grofse, prachtvolle, bei 82° schmelzende Krystalle; er kann auch direct aus *Phenacylbenzoylessigäther* durch fünf- bis sechsstündiges Kochen mit Alkohol und überschüssiger, mäfsig concentrirter Salzsäure dargestellt und durch alkoholisches Kali in die zugehörige Säure (s. o.) übergeführt werden. — Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen der *Phenylacetylenbenzoylessigsäure* mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 160° unter Druck entsteht, neben wenig *Diphenylfurfurancarbonsäure*, *$\alpha\alpha_1$-Diphenylfurfuran*, $C_{16}H_{12}O$; letzteres bleibt bei Behandlung des krystallinischen Reactionsproductes mit verdünntem Alkali in der Wärme ungelöst und wird durch Destillation etc. gereinigt. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Destillation der *Phenylacetylenbenzoylessigsäure* oder der *Diphenylfurfurancarbonsäure* über erhitzten Zinkstaub[2]), und quantitativ bei einstündigem Erhitzen von *Diphenacyl* (s. u.) mit

---

[1]) Das Silbersalz ist sehr lichtbeständig. — [2]) Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren nur 20 bis 25 Proc., nach dem ersteren dagegen 70 Proc. der berechneten Menge.

concentrirter Salzsäure auf 130 bis 150° im geschlossenen Rohr. Das Diphenylfurfuran ist unlöslich in Wasser, leicht löslich besonders in der Wärme in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, langgestreckten, stark glänzenden Blättern oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 91°, destillirt unzersetzt zwischen 343 bis 345°, ist mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig, giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine dunkelgraue Färbung, mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung, die beim Erhitzen rothbraun wird und prächtig blaugrün fluorescirt, sowie beim Eingiefsen in Wasser eine fast farblose, smaragdgrün fluorescirende Flüssigkeit giebt. Auch das unten beschriebene *Diphenacyl* zeigt die gleiche Farbenreaction. Durch Brom, sowie bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor geht das Diphenylfurfuran in *amorphe Körper*, durch Reduction mit metallischem Natrium in heifser, alkoholischer Lösung in *α-α_1-Diphenyltetrahydrofurfuran*, $C_{16}H_{16}O$, über, welches nach dem Verdünnen mit Wasser in Aether aufgenommen, getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt werden kann. Dieses ist ein farbloses, dickflüssiges, in Wasser unlösliches, zwischen 320 bis 322° siedendes, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbares Oel[1]), welches von Phosphortri- und Acetylchlorid, selbst beim Sieden, kaum angegriffen wird und in kleinen Mengen ohne erhebliche Zersetzung über metallischem Natrium destillirt werden kann. — Der *Phenacylbenzoylessigäther* wird bei zwei- bis dreistündigem Kochen mit überschüssigem Ammonacetat und Eisessig fast quantitativ in den durch Wasser fällbaren *α-α_1-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5)_2C_4HNH(COOC_2H_5)$, übergeführt, welcher aus Essigsäure weifse, bei 159° schmelzende Nadeln bildet, in kleinen Mengen unzersetzt destillirt, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, nicht in Wasser löslich ist. Die Lösung des Esters in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen zunächst rothbraun, dann rothviolett mit prächtig blauer Fluorescenz; beim Eingiefsen in

[1]) Die Ausbeute beträgt ca. 50 Proc. der Theorie.

Wasser entsteht eine klare, violette, intensiv blau fluorescirende Flüssigkeit. Bei längerem Stehen von Phenacylbenzoylessigäther mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich das *Amid* der *α-α_1-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure* ab, welches schon durch Wasser zerlegt wird. Die *Säure* selbst, $C_{17}H_{13}NO_2$, schmilzt bei 216°, löst sich ziemlich schwer in heifsem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und krystallisirt aus ersterem in orange gefärbten, gegen Mineralsäuren sehr beständigen Nadeln. Weder sie, noch ihr Ester geben die Fichtenspanreaction. — Durch Destillation der *α-α_1-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure* über erhitzten Kalk[1]) oder beim Kochen des *Aethyläthers* mit alkoholischem Kali[2]) oder von *Diphenacyl* mit Ammonacetat und Eisessig, sowie beim Erhitzen dieses Ketons mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 150 bis 160° gewannen Kapf und Paal das schon bekannte *α-α_1-Diphenylpyrrol*, $[C_6H_5]_2C_4H_2NH$[3]). Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in schönen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 143° (143,5° nach Baumann[4]) und giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction wie obiger Ester; die von Baumann[5]) angegebene blaue Färbung der Eisessiglösung zeigten wohl die Mutterlaugen des aus dem Ester dargestellten Präparates, nicht aber das aus dem Diphenacyl bereitete reine Diphenylpyrrol. — Dieselben erhielten ferner durch halbstündiges Kochen von *Phenacylbenzoylessigäther* mit Anilin und Eisessig, sowie Umkrystallisiren der Reactionsmasse aus letzterem, feine, schwach gelbe, bei 169 bis 170° schmelzende, in den gebräuchlichen Mitteln ziemlich schwer lösliche Nadeln von *α-α_1-N-Triphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $[C_6H_5]_2C_4HNC_6H_5(COOC_2H_5) = C_{25}H_{21}NO_2$, in quantitativer Ausbeute. Die daraus durch Verseifung gewonnene, ziemlich schwer lösliche, fast unzersetzt sublimirende *α-α_1-N-Triphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $[C_6H_5]_2C_4HNC_6H_5(COOH) = C_{23}H_{17}NO_2$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen, zu Kügelchen vereinigten

---

[1]) Die Ausbeute ist wegen der hierbei eintretenden starken Verkohlung nur gering. — [2]) Die Spaltung wird durch Eingiefsen in heifses Wasser und darauf folgendes Ansäuern vollendet. — [3]) JB. f. 1887, 1432, 2141. — [4]) JB. f. 1887, 2141. — [5]) Vgl. die JB. f. 1887, 2141 citirte Abhandlung.

Nadeln vom Schmelzpunkt 273°. Weder der Ester noch die Säure geben die Fichtenspanreaction, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen rothbraune Lösungen. Destillirt man die *Säure* über erhitzten Kalk und krystallisirt das Destillat aus heifsem Eisessig um, so erhält man feine, weifse, bei 228 bis 229° schmelzende, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, leichter in Chloroform lösliche Nadeln von *α-α_1-N-Triphenylpyrrol*, $[C_6H_5]_2C_4H_2N-C_6H_5$ [1]). Aus den ersten Mutterlaugen fällt Wasser einen leichter löslichen *Körper*, der aus Essigsäure in fast farblosen, flachen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, nahezu den Schmelzpunkt des Diphenylpyrrols, aber die Zusammensetzung eines *Tri*phenylpyrrols besitzt. (*Isomeres Pyrrolderivat?*) — Zur Darstellung des *Diphenacyls* (*Diphenyläthylendiketon*, *Dibenzoyläthan*, *Phenacylacetophenon*) [2]) bedeckt man fein gepulverten *Phenacylbenzoylessigäther* (2 Mol.) eben mit Alkohol, giebt eine achtprocentige, wässerige Lösung von Aetzkali (3 Mol.) hinzu, läfst die Mischung unter öfterem Schütteln in einem verschlossenen Gefäfs acht bis zehn Tage stehen, filtrirt und trocknet den Rückstand, entfernt unverseift gebliebenen Ester mit wenig Essigäther und krystallisirt das hinterbliebene Diketon aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn um. Dasselbe bildet grofse, weifse, zu Drusen vereinigte Nadeln oder Spiefse, schmilzt zwischen 144 bis 145° (nach Claus und Werner bei 140°, nach Hollemann bei 143°), destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, löst sich schwer (nach Claus und Werner leicht) in Aether, Alkohol und in Ligroïn. Die Ausbeute beträgt 20 bis 25 Proc. des angewandten Esters. *Diphenacyldihydrazon*, $[C_6H_5-C[N_2HC_6H_5]-CH_2-]_2$, entsteht, wenn man das Diketon mit überschüssigem *Phenylhydrazin* kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten etwas Eisessig zusetzt; die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, schmilzt unter vorhergehender Schwärzung gegen 180°, löst sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Eisessig; im unreinen Zustande verharzt sie,

---

[1]) JB. f. 1887, 2141, wo der Schmelzpunkt zu 231° angegeben ist. — [2]) JB. f. 1887, 1432 (Hollemann), 2073 (Claus und Werner).

besonders im Licht, sehr rasch. — *Diphenacyldioxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, bereitet durch halbstündiges Kochen des Diketons mit überschüssigem, freiem *Hydroxylamin* in verdünnter, alkoholischer Lösung, bildet aus Alkohol glänzende, weifse Nadeln oder langgestreckte Blätter vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, löst sich schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, Alkalien und Mineralsäuren. — Schliefslich haben Dieselben durch halbstündiges Erhitzen von *Diphenacyl* (2 Thln.) mit Phosphorpentasulfid (3 Thln.) auf 160 bis 180° im zugeschmolzenen Rohr, Uebergiefsen des fein gepulverten Reactionsproductes mit Natronlauge, Umkrystallisiren und Destillation des Rückstandes *α-α₁-Diphenylthiophen*, $C_4H_2S(C_6H_5)_2$, dargestellt [1]). Dasselbe löst sich leicht in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in prachtvollen, glänzenden, weifsen oder schwach gelblichen Blättern, schmilzt bei 152 bis 153°, destillirt unzersetzt, giebt die Indophenin- und Laubenheimer'sche Reaction mit dunkelgrüner Farbe und wird von Salpetersäure erst zwischen 240 bis 250° vollständig oxydirt. — Die beim Erhitzen von *Phenacylbenzoylessigäther* mit Eisessig und überschüssigem Phosphorpentasulfid auf 150 bis 200° entstehende *Diphenylthiophencarbonsäure* haben Sie noch nicht näher untersucht.

J. Montfort's [2]) *α-Naphtoyl-o-benzoësäure*, $C_{10}H_7CO-C_6H_4-COOH$, vom Schmelzpunkt 172°, ist offenbar identisch mit der Säure, welche Ador und Crafts [3]) schon früher auf demselben Wege dargestellt haben; dieselbe liefert, mit Natronhydrat geschmolzen, *α-Naphtoë-* [4]) und *Benzoësäure*, bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor *α-Naphtylphenylmethanmonocarbonsäure* vom Schmelzpunkt 142°. Das *Chlorid* der *α-Naphtoyl-o-benzoësäure* schmilzt bei 134°; einem durch Condensation der *Säure* mit *Resorcin* entstehenden, bei 218° schmelzenden *Phtaleïn* giebt Montfort die Formel $[C_{10}H_7, C_6H_3(OH)_2]\underline{C-C_6H_4-CO-O}$;

---

1) Ausbeute 60 bis 70 Proc. der Theorie. — 2) Arch. ph. nat. [3] 19, 564 (Ausz.). — 3) JB. f. 1879, 732; aus *Phtalsäure-Anhydrid* und *Naphtalin* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; vgl. auch JB. f. 1886, 1681. — 4) JB. f. 1887, 2143 f.; dieser JB., S. 2053.

dasselbe liefert mit *Acetylchlorid* ein *Diacetylderivat* vom Schmelzpunkt 205°, mit Brom ein in schönen, klinorhombischen Prismen krystallisirendes *Dibromderivat* und geht durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung in *Dioxydiphenylnaphtylmethanmonocarbonsäure*, $[C_{10}H_7, C_6H_3(OH)_2]CH{-}C_6H_4{-}COOH$, über. Schwefelsäure verwandelt die *α-Naphtoyl-o-benzoësäure* in *Naphtanthrachinon* [1]; dieses giebt mit Phosphorpentachlorid eine bei 145° schmelzende *Chlorverbindung*, $C_{18}H_9Cl_3$.

Nach J. Kaiser [2]) vereinigen sich *Phtalsäureanhydrid* und *Diphenyl* in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu einer in Wasser sehr schwer, in Aether und Benzol leicht löslichen *Säure*, $COOH{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4{-}C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 217 bis 220°. Bis jetzt wurden von den Salzen dieser Säure nur das *Silber-* und das *Calciumsalz* dargestellt.

G. Pellizzari [3]) erhielt durch eintägiges Erhitzen von *Glycocholsäure* und alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° unter Druck, Verdampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen, breiigen Rückstandes aus Alkohol lange, seideglänzende, sehr hygroskopische Nadeln von *Cholamid* [4]), entstanden im Sinne der Gleichung $(C_{23}H_{39}O_3)CONHCH_2COOH + NH_3 = (C_{23}H_{39}O_3)CONH_2 + NH_2CH_2COOH$. Aehnlich wie Glycocholsäure scheint sich die *Iso(Para?)glycocholsäure* [5]) gegen Ammoniak zu verhalten, während *Dyslysin* [6]) mit letzterem ein dunkles, amorphes Product liefert. Aus *Hippursäure* und alkoholischem Ammoniak gewann Derselbe bei vierstündigem Erhitzen auf 210 bis 220° harte, glänzende Krystalle von *Hippursäureamid* [7]), Schmelzpunkt 183°; bei achtstündigem Erhitzen auf 260° bildeten sich dagegen in Folge einer Spaltung des Hippursäureamids *Benzamid* resp. *Benzoësäure-Aethyläther* [8]) und *Glycocoll-*

---

[1]) Die gleiche Beobachtung hat schon K. Elbs gemacht; vgl. JB. f. 1886, 1681. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 20, 198 (Ausz.). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 621; Chem. Centr. 1888, 1350 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1879, 965, wo der Schmelzpunkt 130° angegeben ist, während Pellizzari denselben bei etwa 125° fand. — [5]) JB. f. 1847/48, 898; vgl. auch Monatsh. Chem. 3, 341, welche Abhandlung nicht in den JB. übergegangen zu sein scheint. — [6]) JB. f. 1847/48, 909; f. 1863, 653. — [7]) JB. f. 1877, 797. — [8]) Durch besondere Ver-

amid. Versuche, durch Einwirkung von *Cholamid* oder *Cholsäureäther* resp. *Benzamid* auf *Glycocoll Glycochol-* resp. *Hippursäure* darzustellen, blieben erfolglos.

Sulfosäuren der Fettreihe.

E. Fromm[1]) hat nachgewiesen, dafs aus den bromirten Disulfonen der Typen $(R'-, H-)=C=(SO_2R')_2$ und $H_2C=(SO_2R')_2$ das Halogen schon durch Kochen mit wässeriger Kalilauge abgespalten wird, aber nicht unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstitutionsproducten, sondern unter Regenerirung der Sulfone. So entsteht aus dem *Aethylidendiäthylsulfonbromid*, $(CH_3-, Br-)=C=(SO_2C_2H_5)_2$, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht der Alkohol, $(CH_3-, OH-)=C=(SO_2C_2H_5)_2$, sondern es wird das *Aethylidendiäthylsulfon*, $(CH_3-, H-)=C=(SO_2C_2H_5)_2$, zurückgebildet, und erklärt sich diese eigenthümliche und seltene Art von Reduction dadurch, dafs gleichzeitig ein Oxydationsprocess verläuft, wobei Mangels eines anderen, leichter oxydirbaren Körpers ein Theil des regenerirten Sulfons bis zur Bildung von Schwefelsäure oxydirt wird, welchen Vorgang folgende Gleichungen erläutern: I. $(CH_3-, Br-)=C=(SO_2C_2H_5)_2 + KOH = KBr + (CH_3-, OH-)=C=(SO_2C_2H_5)_2$. II. $(CH_3-, OH-)=C=(SO_2C_2H_5)_2 - O = (CH_3-, H-)=C=(SO_2C_2H_5)_2$. Das *Aethylidendiäthylsulfon* vom Schmelzpunkt 75° bis 78° giebt in Benzollösung mit Natriummetall starke Wasserstoffentwickelung und man erhält als Product sternförmige Aggregate von *Diäthylsulfondimethylmethan*, $(CH_3)_2=C=(SO_2C_2H_5)_2$, welches mit dem von Baumann[2]) aus Dithioäthyldimethylmethan erhaltenen identisch ist. Dieselbe Reaction tritt ein, wenn man eine alkoholische Lösung des Di-

---

suche wurde festgestellt, dafs *Benzamid* bei achtstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 260° in *Benzoësäure-Aethyläther* übergeht. — [1]) Ber. 1888, 185. — [2]) Ber. 1886, 2808.

sulfons mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge kocht. Das bei diesen Reactionen entstehende Diäthylsulfondimethylmethan giebt in Benzollösung mit Natrium keine Wasserstoffentwickelung mehr. Diese Reaction zeigt die Thatsache, dafs zwei Sulfonreste im Stande sind, dem an das benachbarte Kohlenstoffatom geketteten Wasserstoffatom saure Eigenschaften zu ertheilen.

H. Rebs[1]) stellte *methyl-* und *äthylätherschwefelsaure Baryumsalze* dar zur Prüfung der Angaben von Church[2]) auf ihre Richtigkeit, nach welchen durch Einwirkung von Wasser auf den neutralen, schwefelsauren Methyläther eine Methylschwefelsäure resultiren sollte, deren Baryumsalz bei gleicher chemischer Zusammensetzung bedeutend stabiler sei als dasjenige, welches aus der durch Mischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gebildeten Methylschwefelsäure erhalten wird. Das erstere, von Church als das Baryumsalz der *β-Sulfomethylsäure* bezeichnete Salz, sollte sich von dem Baryumsalz der *α-Sulfomethylsäure* dadurch unterscheiden, dafs die Krystalle des β-Salzes sich ohne Zersetzung bis über 100° erhitzen lassen, während das α-Salz sich bei dieser Temperatur zersetzt; dafs ferner, während das α-Salz beim Kochen seiner wässerigen Lösung sich zersetzt, die wässerige Lösung des β-Salzes, ohne sich zu zersetzen, siedet und sich selbst unverändert zur Trockne abdampfen lässt; dafs endlich Quecksilberoxydulnitrat mit dem α-Salz einen graulichen, mit dem β-Salz einen weifsen Niederschlag erzeugt. Das *α-methylätherschwefelsaure Baryum* wurde durch Mischen von Methylalkohol (50 g) mit concentrirter Schwefelsäure (100 g), Eintragen der Mischung in das 10fache Volum Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat in grofsen, wasserhellen Tafeln krystallisirt erhalten. Zur Gewinnung des *β-methylätherschwefelsauren Baryums* wurde neutraler, schwefelsaurer Methyläther durch Destillation eines Gemisches von Methylalkohol (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (6 Thle.) dargestellt, dieser bei 184 bis 186° siedende Ester durch Erhitzen mit dem 20fachen Gewicht Wassers im geschlossenen Rohre auf 35° zersetzt und

[1]) Ann. Chem. 246, 370. — [2]) JB. f. 1855, 598 f.

die so erhaltene Methylätherschwefelsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt. Auch hier krystallisirten die gleichen tafelförmigen Krystalle aus der Lösung aus wie bei dem α-Salze, und dieselben wurden ebenfalls erhalten, wenn die Zersetzung des schwefelsauren Methyläthers mit Wasser ganz in der Kälte oder auch direct mit Barytwasser vorgenommen wurde. Eine Vergleichung beider Salze ergab ihre vollständige Identität, indem beide Salze auf 100° erhitzt, sich in kurzer Zeit vollständig zersetzten, beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen unter Abscheidung von Baryumsulfat in gleicher Weise eine theilweise Zersetzung erlitten, und beide mit Quecksilberoxydulnitrat einen weissen Niederschlag gaben. Hieraus ergiebt sich, dafs das aus dem Schwefelsäuremethyläther gewonnene Baryumsalz sich von dem durch Mischen von Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erhaltenen in seinem Verhalten unter allen Umständen nicht unterscheidet. Die auf analoge Weise dargestellten α- und *β-äthylätherschwefelsauren Baryumsalze* ergaben bei ihrer Vergleichung das gleiche Resultat, auch sie zersetzten sich beide beim Erhitzen auf 100°, erlitten beide theilweise Zersetzung beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen und gaben beide mit Quecksilberoxydulnitrat völlig identische, weisse Niederschläge. Nur erwies sich das Baryumsalz der Aethylätherschwefelsäure in der Wärme für sich und in wässeriger Lösung beständiger als dasjenige der Methylätherschwefelsäure. Die gegentheiligen Angaben von Church sind hiernach unrichtig.

A. Fock[1]) hat die von Gabriel[2]) dargestellte *Amidoäthylschwefelsäure*, $(CH_2{-}O{-}SO_2){-}(CH_2{-}NH_3{-}O)$, krystallographisch untersucht. Die Säure bildet kleine, glänzende, farblose, meist nach der Basis tafelförmige, dem monosymmetrischen System angehörige Krystalle von 2 bis 3 mm Grösse. Das Axenverhältniss ist $a : b : c = 1{,}2327 : 1 : 1{,}6311$; der Winkel $\beta = 86^\circ 39'$. Beobachtete Formen: $(001)\,0P$, $(111) - P$ und $(\bar{1}11) + P$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 265. — [2]) Siehe diesen JB., S. 986.

Nach Untersuchungen von L. Scholvien[1]) schmilzt das *Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan)* bei 125,5°, löst sich in 15 Thln. siedendem und in 500 Thln. Wasser von 15°, in 133 Thln. Aether von 15°, in 2 Thln. siedenden Alkohols, in 65 Thln. Alkohol von 15° und in 910 Thln. 50 procentigem Alkohol von 15°.

E. Baumann[2]) beobachtete den Schmelzpunkt des *Sulfonals* zu 124 bis 125°, resp. 125 bis 126°; Er meint, dafs für pharmaceutische Zwecke Schwankungen des Schmelzpunktes zwischen 124° und 126° zulässig, aber niedriger schmelzende Präparate zu verwerfen seien. — Dagegen bemerkt J. D. Riedel[3]), dafs es beim *Sulfonal* möglich sei, ein Präparat von chemischer Reinheit zu erhalten und dafs daher für medicinische Zwecke auch ein *Sulfonal* mit dem Schmelzpunkt 125,5° verlangt werden müsse.

B. Rathke[4]) hat nachgewiesen, dafs das durch die Einwirkung des Sonnenlichtes polymerisirte und in einen festen, farblosen, bei 116° schmelzenden Körper verwandelte *Thiocarbonylchlorid* als *Chlorthioameisensäure-Methyläther*, $C_2S_2Cl_4 = Cl{-}CS{-}S{-}CCl_3$, d. i. als Ameisensäuremethyläther aufzufassen sei, in welchem der Wasserstoff durch Chlor, der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Beim Behandeln nämlich mit 3 Mol. Anilin in Benzollösung geht das polymere Thiocarbonylchlorid nach der Gleichung $C_2S_2Cl_4 + 3\,NH_2C_6H_5 = C_2S_2Cl_2(NC_6H_5) + 2\,NH_2{-}C_6H_5.HCl$ in eine in farblosen, glänzenden, rhombischen, bei 69,5° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung über, für welche die Constitutionsformel $CCl_2{=}({-}S{-}, {-}NC_6H_5{-}){=}CS$ festgestellt wurde. Die Verbindung zersetzt sich nämlich bei der Destillation, ebenso beim Kochen mit Alkohol, in Phenylsenföl und Thiocarbonylchlorid, bei der Destillation mit Wasserdampf tritt ebenfalls Thiocarbonylchlorid auf. Durch alkoholische Kalilauge wird die Verbindung zerstört. Wird die Verbindung nochmals mit 3 Mol. Anilin erhitzt, so entstehen nach den Gleichun-

[1]) Chem. Centr. 1888, 981. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 982. — [4]) Ber. 1888, 2539.

gen $C_2S_2Cl_2NC_6H_5 + 3NH_2C_6H_5 = 2CSNC_6H_5 + 2NH_2C_6H_5 . HCl$ und $C_2S_2Cl_2NC_6H_5 + 3NH_2C_6H_5 = CS_2 + C(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2 . HCl + NH_2C_6H_5 . HCl$ als Reactionsproducte: Phenylsenföl, Diphenylschwefelharnstoff, salzsaures Anilin, salzsaures Triphenylguanidin, und ist die Bildung des letzteren Salzes nur erklärlich, wenn die Verbindung $C_2S_2Cl_2NC_6H_5$ derart, wie oben angenommen, constituirt ist. Hieraus ergiebt sich dann auch die Constitution des polymerisirten Thiocarbonylchlorids selbst. Die Verbindung $C_2S_2Cl_4$ zersetzt sich beim Erwärmen mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak, wie das Thiocarbonylchlorid, in Rhodanammonium und Chlorammonium, ebenso entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium, Chlorammonium und reichliche schwarzbraune Massen. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure scheint etwas Trichlormethylsulfonchlorid, CCl_3SO_2Cl, zu entstehen. Beim Erwärmen mit Alkohol wurde neben Kohlenoxysulfid, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff ein gelbes, stinkendes, Chlor und Schwefel enthaltendes Oel erhalten. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge konnten als Producte nur Chlorkalium, Schwefelkalium und Kaliumcarbonat, aber kein xanthogensaures Salz nachgewiesen werden.

A. P. N. Franchimont[1]) untersuchte die *Sulfoëssigsäure* bezüglich ihres Verhaltens gegen Hitze, Salpetersäure, alkoholisches Natron im Hinblick auf ihre Analogie mit der Malonsäure. Bezüglich der schon früher erwähnten Methode[2]) zur Darstellung der Sulfoëssigsäure durch Erhitzen von 2 Thln. Essigsäureanhydrid mit 1 Thl. Schwefelsäure wurde festgestellt, dafs dieselbe sich ebenfalls zur Darstellung von *Sulfopropionsäure* und *Sulfobuttersäure* anwenden lässt. Was die Einwirkung der Hitze auf die Sulfoëssigsäure anlangt, so schmilzt dieselbe gegen 75°, verliert gegen 160° Wasser und zerfällt gegen 230° unter Entwickelung von Kohlensäure und Essigsäure. Da die Menge der gebildeten Kohlensäure 1 Mol. auf 2 Mol. angewandte Sulfoëssigsäure beträgt, so scheint die Zersetzung der Sulfoëssigsäure durch Hitze

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 25. — [2]) JB. f. 1881, 859.

darin zu bestehen, dafs Schwefelsäureanhydrid abgespalten und Essigsäure gebildet wird, wobei das Schwefelsäureanhydrid dann weiter auf ein zweites Molekül Sulfoëssigsäure einwirkt unter Bildung von Kohlensäure und Methylendisulfosäure oder der Zersetzungsproducte der letzteren nach den Gleichungen $CH_2=(-SO_3H, -COOH) = SO_3 + CH_3COOH$ und $SO_3 + CH_2=(-SO_3H, -COOH) = CO_2 + CH_2=(-SO_3H, -SO_3H)$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure sowohl auf die freie Sulfoëssigsäure als auch auf deren Baryumsalz konnte kein Nitroderivat derselben erhalten werden. Schliefslich wurde die Darstellung des *Aethyläthers* der *Sulfoëssigsäure* versucht. Die Darstellung desselben gelang nicht beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure oder der in Alkohol aufgeschlemmten Baryum- und Bleisalze der Säure mit Chlorwasserstoffgas oder Schwefelsäure, auch nicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Bleisalz der Säure und nicht durch Behandeln von Sulfoëssigsäure mit Phosphorpentachlorid und Alkohol. Dagegen führte die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure zum Ziel. Dasselbe krystallisirt entweder in kleinen, glänzenden Platten oder in bunten Prismen, und erfolgt die Einwirkung des Jodäthyls auf ersteres viel energischer als wie auf letzteres, das Product ist aber in beiden Fällen das gleiche. Der so erhaltene *Sulfoëssigsäure-Aethyläther* stellt eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und bei gewöhnlichem Druck sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Auch bei der Destillation im luftleeren Raume tritt partielle Zersetzung ein, weil der Siedepunkt sehr hoch liegt. Dem bei der Reaction gebildeten Jodsilber wurde durch Behandeln mit Wasser noch ein sehr gut krystallisirendes Salz von der Formel $C_6H_{14}Ag_2S_3O_{16}$ entzogen, eine Verbindung von 1 Mol. des neutralen Silbersalzes mit 2 Mol. Säure und 1 Mol. Wasser. Beim Lösen dieses Salzes in Wasser zersetzt es sich und es krystallisirt wieder das neutrale Silbersalz aus. Bei der Einwirkung einer Lösung von zwei Atomen Natrium in dem 15fachen Gewicht absoluten Alkohols auf den mit 2 Mol. Jodäthyl gemischten Sulfoëssigsäureäther blieb ein grofser Theil des Jodäthyls unangegriffen, es bildete sich gewöhnlicher Aethyl-

äther und bei der Destillation des Productes wurde ein in Wasser löslicher Rückstand erhalten, welcher beim Behandeln mit Basen ein Gemenge schwer zu trennender Salze ergab, worunter ein neutrales sulfobuttersaures Natrium nachgewiesen werden konnte. Durch dies Verhalten zeigt der Sulfoëssigsäureäther gewisse Analogie mit dem Malonsäureäther.

R. Mauzelius[1]) berichtete über die Darstellung der *Aethylester* der *Sulfoëssigsäure* und der *Aethylidendisulfosäure*. Der *Sulfoëssigsäure-Diäthyläther*, $C_6H_{12}SO_6$, wurde in derselben Weise wie von Franchimont[2]), durch Einwirkung von Aethyljodid auf sulfoëssigsaures Silber als fast farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. In gleicher Weise wurde auch durch Einwirkung von Aethyljodid auf das in feinen Nädelchen krystallisirende *äthylidendisulfosaure Silber*, $C_2H_4S_2O_6Ag_2 . H_2O$, der *Aethylidendisulfosäureäther*, $C_6H_{14}S_2O_6$, dargestellt, welcher ein schwach röthliches Oel von eigenthümlichem Geruch bildet. Derselbe ist in Wasser und kalter Natronlauge unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Beim Vermischen gleicher Moleküle des Esters und von Natriumalkoholat in ätherischer Lösung erhält man einen Niederschlag von zu kugeligen Krystallen vereinigten kleinen Nädelchen, welche wahrscheinlich die Natriumverbindung $NaC\equiv(-CH_3, -SO_2OC_2H_5, -SO_2OC_2H_5)$ vorstellen. Wird diese Verbindung mit Alkohol und Aethyljodid gekocht, und nach dem Verdunsten des überschüssigen Methyljodids der in Wasser gelöste Rückstand mit Natronlauge neutralisirt und mit Alkohol gefällt, so erhält man das Natriumsalz einer *Butandisulfosäure*, $(CH_3-, C_2H_5-)=C=(-SO_2OH, -SO_2OH)$, in langen, platt gedrückten, farblosen Nadeln. Es ist mithin möglich, alkylsubstituirte Methansulfosäuren nach derselben Methode, wie alkylsubstituirte Malonsäuren zu erhalten, obgleich man wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Gruppe $SO_2OC_2H_5$ verseift wird, nicht in erster Hand die entsprechenden Aethylester erhält.

---

[1]) Ber. 1888, 1550. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2118.

R. Otto und W. Otto[1]) haben festgestellt, dafs die von R. Otto[2]) nachgewiesene Analogie zwischen *Ketonsäuren* und (mit aromatischen Alkylen) alkylsulfonirten Säuren auch für die *alkylsulfonirten Fettsäuren* ihre Gültigkeit hat. *Aethylsulfonacetsäure*, $C_2H_5-SO_2-CH_2-COOH$, welche früher schon von P. Claesson[3]) dargestellt ist, wurde aus ihrem durch Einwirkung von Chloressigäther auf äthylsulfinsaures Natrium erhaltenen Aethyläther, ein dickliches, schwach gelblich gefärbtes Oel, durch Verseifen desselben mit Kalilauge als dicker, farb- und geruchloser Syrup erhalten, welcher beim Erhitzen auf 180° bis 190° sich in Kohlendioxyd und ein Sulfon zerlegte, welches mit dem von E. Beckmann[4]) durch Oxydation des Methyläthylsulfids dargestellten, bei 36° schmelzenden *Methyläthylsulfon*, $CH_3SO_2C_2H_5$, identisch war. Auch das *äthylsulfonacetsaure Natrium*, welches in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, zersetzt sich beim Erhitzen auf 130° unter Bildung von Natriumcarbonat in Methyläthylsulfon. Auch gegen Brom verhält sich die Aethylsulfonacetsäure ganz analog der Phenylsulfonessigsäure[2]), indem wie diese unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Dibromsubstitut des Methylphenylsulfons, so erstere in Kohlendioxyd und das Dibromsubstitut des Methyläthylsulfons, $C_2H_5SO_2-CH_2-COOH + 4Br = 2HBr + CO_2 + C_2H_5-SO_2-CHBr_2$, übergeführt wird. Dasselbe krystallisirt in bei 54° schmelzenden Nadeln. Durch Zink und Salzsäure wird die Aethylsulfonacetsäure unter Bildung von Aethylmercaptan reducirt, zum Unterschiede von den alkylsulfonirten Säuren mit aromatischen Alkylen, welche durch dieses Agens keine Veränderung erleiden, sondern nur durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) unter Abspaltung der Gruppe RSO_2 schliefslich als Mercaptid zerlegt werden. — *α-Aethylsulfonpropionsäure*, $C_2H_5SO_2-CH(CH_3)COOH$, verhält sich ebenfalls analog den der Reihe der *β*-Ketonsäuren entsprechenden *β*-*α*-alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen. Ihr *Aethyläther*, aus *α*-Chlorpropionsäureäther und äthyl-

---

[1]) Ber. 1888, 992. — [2]) Siehe diesen JB., 2145 f. — [3]) Siehe die JB. f. 1875, 511 ausgezogene Abhandlung; JB. f. 1877, 815. — [4]) JB. f. 1878, 532.

sulfinsaurem Natrium dargestellt, bildet ein ganz schwach ätherisch riechendes, gelbliches, dickflüssiges Oel, welches durch Kalilauge verseift, die freie Säure liefert, die ein dickliches, geruchloses, schwach gelb gefärbtes Oel vorstellt. Bei etwa 200° zersetzt sich die α-Aethylsulfonpropionsäure in Kohlendioxyd und das bei 70° schmelzende Diäthylsulfon, $C_2H_5SO_2-CH(CH_3)COOH = CO_2 + C_2H_5-SO_2-CH_2-CH_3$. Die gleiche Spaltung erfährt die Säure beim Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150°. Das *α-äthylsulfonpropionsaure Natrium* bildet eine in Wasser und Weingeist leicht lösliche, gummiartige Masse. Brom wirkt auf die α-Aethylsulfonpropionsäure, wenn überhaupt, lediglich substituirend, aber nicht gleichzeitig auch spaltend (unter Bildung von gebromtem Sulfon und Kohlendioxyd) ein. *β-Aethylsulfonpropionsäure*, $C_2H_5-SO_2-CH_2-CH_2-COOH$, wurde aus β-Jodpropionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium als faserig-krystallinische Masse erhalten, welche aus Wasser umkrystallisirt, kleine, lebhaft glasglänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 112° schmelzende Blättchen bildet. Das *Natriumsalz* krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Blättchen. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 150° blieb die Säure unverändert, erst bei 200° trat tiefere Zersetzung ein unter Bildung von propionsaurem und schwefelsaurem Salz. Auch beim Destilliren für sich zersetzt sich die Säure zum Theil tiefer unter Bildung von Mercaptan, schwefliger Säure und anderen Producten. Hiernach scheint die der einfachsten γ-Ketonsäure, der Lävulinsäure, vergleichbare äthylsulfonirte Fettsäure, in welcher die Gruppen SO_2 und COOH durch zwei Methylengruppen getrennt sind, ebenso wenig wie die β-Phenylsulfonpropionsäure der Sulfonspaltung zugänglich zu sein. — *α-Phenylsulfon(normal)buttersäure*, $C_6H_5-SO_2-CH(C_2H_5)-COOH$, aus α-Monobromnormalbuttersäure und Benzolsulfinsäure dargestellt, bildet stark glänzende, nach Beobachtungen von Kloos wahrscheinlich rhombische, bei 123 bis 124° schmelzende, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser weniger lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* ist eine in Wasser sehr leicht, in Alkohol unlösliche, gummiartige Masse. Das *Natriumsalz* ist amorph. Bei der Destillation zerlegt sich die α-Phenylsulfon-

buttersäure nach der Gleichung $C_6H_5SO_2-CH(C_2H_5)COOH = CO_2 + C_6H_5SO_2CH_2-C_2H_5$ in Kohlendioxyd und das in Aggregaten von perlmutterglänzenden, bei 44° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser schwer löslichen Blättchen oder Schüppchen krystallisirende *(normal-)Propylphenylsulfon.* Noch leichter, schon bei 100°, erleidet die Phenylsulfonbuttersäure die Sulfonspaltung bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali. Brom wirkt auf die Säure nicht ein. Nach den hier entwickelten Thatsachen erlangt das Gesetz der Sulfonspaltung ausnahmslos für alle Kategorien der den Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Säuren Gültigkeit.

G. de Varda[1]) erhielt eine *Isovaleriansulfosäure* durch Erhitzen von Isovaleriansäure mit Chlorsulfonsäure gegen 150°. Die durch das Bleisalz gereinigte und aus demselben mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Isovaleriansulfosäure,* $C_5H_{10}SO_5$, erstarrte über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse. Das *Bleisalz*, $C_5H_8PbSO_5 . 2H_2O$, bildet kleine, farb- und geruchlose, süfs schmeckende, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform unlösliche, unschmelzbare Krystalltäfelchen, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 180° erhitzt werden können. Das Salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, die wässerige Lösung desselben wird durch Alkohol nicht gefällt und besitzt nicht sehr ausgesprochene saure Reaction. Das *Baryumsalz*, $C_5H_8PbSO_5 . H_2O$, durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farb- und geruchlosen Täfelchen von bitterlichem und adstringirendem Geschmack, welche in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich sind, nicht schmelzen, auf 350° erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen, und saure Reaction besitzen. Während für die von Hemilian[2]) auf gleiche Weise erhaltene Sulfobuttersäure die α-Stellung der Sulfogruppe feststeht, ist dieselbe für die Isovaleriansulfosäure noch nicht festgestellt, da hier die Möglichkeit auch der β-Stellung für die Sulfogruppe nicht ausgeschlossen ist.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 18, 91. — [2]) JB. f. 1873, 655; f. 1875, 617.

B. Rathke[1]) hat das von Ihm früher beschriebene *Aethylenthiammelin*[2]) durch Behandeln der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Chlorgas in ein *inneres Anhydrid* des *Tauroammelins*, $C_5H_7N_5SO_3$, übergeführt, welches silberglänzende Krystallschuppen bildet, Lackmus röthet, in Alkalien und auch in Ammoniak sich löst, wobei das Anhydrid vermuthlich zuerst Wasser aufnimmt, um in die Sulfosäure überzugehen, und durch Säuren, selbst durch Essigsäure, aus den alkalischen Lösungen wieder gefällt wird. Kupfervitriol scheidet aus der ammoniakalischen Lösung kein schwer lösliches Salz ab. Salpetersaures Silber giebt einen weifsen, in Ammoniak schwer löslichen Niederschlag. Neben dieser Substanz tritt in geringerer Menge eine weniger schwer lösliche Säure auf, welche als einziges Product erhalten wird, wenn die Oxydation des Aethylenthiammelins statt durch Chlor, durch Salpetersäure bewirkt wird. In dieser Verbindung, für welche die Analyse die Formel $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$ ergab, sind 2 Mol. Tauroammelin unter Ausscheidung von 1 Mol. Ammoniak zusammengetreten zu einer Verbindung, welche zu dem Tauroammelin in derselben Beziehung steht, wie das Melam zu dem Melamin. Derselben wird der Name *Taurodiammelin* beigelegt. Dasselbe krystallisirt in feinen, durchsichtigen Prismen, welche bei 270° sich zu bräunen beginnen, aber bei 290° noch nicht schmelzen. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, röthet Lackmus, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und giebt mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Baryt leicht lösliche Salze. Säuren, auch Essigsäure, fällen die Säure aus ihren Salzen wieder aus. Silbernitrat giebt mit der ammoniakalischen Lösung der Säure einen in mikroskopischen Nädelchen krystallisirenden weifsen Niederschlag. Kupfervitriol bildet damit ein in tiefblauen, grofsen Blättern krystallisirendes Cuprammoniumsalz. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Taurodiammelin in *Tauroammelid*, $C_5H_8N_4SO_5$, d. i. Tauroammelin, in welchem ein Imid durch Sauerstoff ersetzt ist, übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 265 bis 270° unter Gasentwickelung; mit ammoniakalischer

---

[1]) Ber. 1888, 874. — [2]) JB. f. 1877, 665.

Kupferlösung giebt es eine ähnliche Reaction wie die Cyanursäure: amethystfarbene, platte, anscheinend monokline, zu Drusen vereinigte Nädelchen, aber stets nur in geringer Menge.

H. B. Hill und A. W. Palmer[1]) stellten *Sulfobrenzschleimsäure* und *Derivate* dar. δ-*Sulfobrenzschleimsäure*, $C_5H_4SO_6$, wurde dargestellt durch Lösen von Brenzschleimsäure (1 Mol.) in rauchender Schwefelsäure (3 Mol.), Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat. Die Säure ist äusserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, an feuchter Luft zerfliefslichen Prismen. Das *Baryumsalz*, $BaC_5H_2SO_6 . 4H_2O$, krystallisirt in dünnen, flachen, zu halbkugeligen Massen aggregirten, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser weniger löslichen Prismen. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das *saure Baryumsalz*, $Ba(C_5H_3SO_6)_2 . 4H_2O$ resp. $. 6H_2O$, aus äquivalenten Mengen der freien Säure und des neutralen Salzes dargestellt, krystallisirt in langen, dünnen Prismen mit 6 Mol. Wasser oder in wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Das *Calciumsalz*, $CaC_5H_2SO_6 . 3H_2O$, ist leicht löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in flachen, concentrisch gruppirten Prismen. Das *Bleisalz*, $PbC_5H_2SO_6 . 2H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $Ag_2C_5H_2SO_6$, wird in kurzen, dicken, in heifsem Wasser etwas, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen erhalten. Das *Kaliumsalz*, $K_2C_5H_2SO_6 . 4H_2O$, krystallisirt in langen, dünnen, in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen Prismen. Das *saure Kaliumsalz*, $KC_5H_3SO_6$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, grofse, wasserfreie Prismen. Das *Natriumsalz*, $Na_2C_5H_2SO_6 . 5H_2O$, krystallisirt in langen, feinen, in Wasser äusserst löslichen Nadeln. Das *saure Natriumsalz*, $NaC_5H_3SO_6 . H_2O$, erscheint in langen, feinen Prismen. δ-*Sulfobrenzschleimsäureamid*, $C_5H_2SO_4(NH_2)_2$, aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf δ-Sulfobrenzschleimsäure erhaltenen Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak gegewonnen, bildet lange, flache, in heifsem Wasser leicht, in kal-

[1]) Am. Acad. Proc. 23 (N. S. 15), 188; siehe auch JB. f. 1885, 1574.

tem Wasser wenig lösliche, bei 213° schmelzende Prismen. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf δ-Sulfobrenzschleimsäure wenig oder gar nicht ein. Bei 100° im geschlossenen Rohr wirkt es in complicirter Weise, wobei Dibrombernsteinsäure, Mucobromylbromid und eine schwer krystallisirende, in Alkohol schwer lösliche Substanz entsteht, welche Schwefel, aber kein Brom enthält und noch nicht näher untersucht ist. In wässeriger Lösung oxydirt Brom die δ-Sulfobrenzschleimsäure schon in der Kälte zu Fumarsäure: $C_5H_4SO_6 + 3Br_2 + 4H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + H_2SO_4 + 6HBr$. Durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 wird die δ-Sulfobrenzschleimsäure zu Fumarsäure oxydirt, unter gleichzeitiger Bildung kleiner Mengen von Oxalsäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Sulfogruppe durch NO_2 ersetzt, und es entsteht die schon von Klinkhardt[1]) beschriebene *δ-Mononitrobrenzschleimsäure*, $C_5H_3(NO_2)O_3$, welche in rectangulären, bei 182 bis 183° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Der *Aethyläther* erscheint in breiten, glänzenden, in kaltem Alkohol schwer löslichen, bei 99 bis 100° schmelzenden Tafeln. Neben der δ-Nitrobrenzschleimsäure entsteht in geringer Menge eine neutrale, stickstoffhaltige, in Prismen krystallisirende, bei 100 bis 101° schmelzende Substanz, wahrscheinlich *αα-Dinitrofurfuran*. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die δ-Sulfobrenzschleimsäure in Bernsteinsäure, unter gleichzeitiger Bildung von mehr oder weniger Oxalsäure. *β-Monobrom-δ-sulfobrenzschleimsäure*, $C_5H_3BrSO_6$, wird erhalten durch Lösen von β-Brombrenzschleimsäure in dem dreifachen Gewichte rauchender Schwefelsäure, sie ist auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt in strahligen, sehr zerfliefslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $BaC_5HBrSO_6 . 4H_2O$, bildet flache, in heifsem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser lösliche Prismen. Alkohol schlägt es aus der wässerigen Lösung in Form feiner Nadeln nieder. Das *Calciumsalz*, $CaC_5HBrSO_6 . 6H_2O$, krystallisirt in langen, strahligen, in Wasser äusserst leicht löslichen Nadeln. Das *Bleisalz*, $PbC_5HBrSO_6 . 4H_2O$, bildet flache, in heifsem Wasser leicht, in

[1]) JB. f. 1882, 879.

kaltem Wasser weniger lösliche Prismen oder Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $(K_2C_5HBrSO_6)_2 . 3H_2O$ (?), krystallisirt in kleinen, sechsseitigen, in Wasser äusserst leicht, weniger in verdünntem Alkohol löslichen Tafeln. Durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wurde das β-brom-δ-sulfobrenzschleimsaure Baryum unter Elimination des Broms in das entsprechende Baryumsalz der δ-Sulfobrenzschleimsäure übergeführt. Brom oxydirt die *β-Brom-δ-sulfobrenzschleimsäure* in wässeriger Lösung zu Monobromfumarsäure, $C_5H_3BrSO_6 + 3Br_2 + 4H_2O = C_4H_3BrO_4 + CO_2 + H_2SO_4 + 6HBr$. Durch Behandeln mit dem dreifachen Gewichte rauchender Salpetersäure wird die β-Brom-δ-sulfobrenzschleimsäure in *β-Monobrom-δ-nitrobrenzschleimsäure*, $C_5H_2Br(NO_2)O_3$, übergeführt, welche in langen, flachen, in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslichen, bei 159 bis 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *$\beta\gamma$-Dibrom-δ-sulfobrenzschleimsäure*, $C_5H_2Br_2SO_6$, entsteht beim Lösen von $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäure in rauchender Schwefelsäure; sie ist sehr leicht in Wasser, weniger löslich in concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt in breiten, flachen Prismen oder Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $BaC_5Br_2SO_6 . 5H_2O$, krystallisirt in langen, seideglänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslichen Nadeln. Das *Bleisalz*, $PbC_5Br_2SO_6 . 4H_2O$, erscheint in feinen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslichen verfilzten Nadeln. Das *Silbersalz*, $Ag_2C_5Br_2SO_6 . H_2O$, bildet grofse, rhombische, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln. Das *Kaliumsalz*, $K_2C_5Br_2SO_6 . H_2O$, krystallisirt in flachen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslichen, schief zugespitzten Prismen. Durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wurde die $\beta\gamma$-Dibrom-δ-sulfobrenzschleimsäure in δ-Sulfobrenzschleimsäure übergeführt und damit die Constitution dieser Säure als $\beta\gamma$-Dibrom-δ-sulfobrenzschleimsäure festgestellt. — Brom in wässeriger Lösung oxydirt diese letztere Säure zu Dibrommaleïnsäure, auch verdünnte Salpetersäure oxydirt dieselbe gleichfalls zu Dibrommaleïnsäure; durch rauchende Salpetersäure wird sie dagegen zu

βγ-Dibrom-δ-nitrobrenzschleimsäure, $C_5HBr_2(NO_2)O_3$, nitrirt, welche feine, verfilzte, gelbe, in heiſsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 204 bis 205° schmelzende Nadeln bildet. Daneben wurde eine neutrale Substanz erhalten, welche in heiſsem Wasser und Alkohol schwer löslich war, in derben Prismen oder verfilzten Nadeln krystallisirte, sich in Benzol leicht löslich erwies, und daraus in groſsen, durchsichtigen, gelben, bei 150 bis 151° schmelzenden Prismen ausfiel, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthielten und sich als *αα-Dinitro-ββ-dibromfurfuran* erwiesen. — *β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure*, $C_5H_3BrSO_6$, wurde durch Lösen von δ-Brombrenzschleimsäure in rauchender Schwefelsäure dargestellt; sie bildet schiefe, flache, an der Luft zerflieſsliche Prismen oder Tafeln. Das *Baryumsalz*, $BaC_5HBrSO_6 . 5H_2O$, krystallisirt in sechsseitigen, in Wasser schwer löslichen Prismen; seine wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das *saure Baryumsalz*, $Ba(C_5H_2BrSO_6)_2 . 4H_2O$, entsteht am leichtesten durch Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure; es ist in heiſsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und bildet groſse, wohl ausgebildete, anscheinend trikline Prismen. Das *Calciumsalz*, $CaC_5HBrSO_6 . 2H_2O$, krystallisirt in schiefen, in Wasser äusserst leicht löslichen Prismen. Das *Bleisalz*, $(PbC_5HBrSO_6)_2 . 3H_2O$, ist in Wasser ziemlich löslich. Das *Silbersalz*, $Ag_2C_5HBrSO_6 . 2H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Tafeln. Das *Kaliumsalz*, $K_2C_5HBrSO_6$, krystallisirt in dicken, rhombischen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. — Brom in wässeriger Lösung wirkt mit Leichtigkeit auf β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure und ihre Salze ein und es entstehen unter verschiedenen Bedingungen dabei verschiedene Verbindungen. Wird β-sulfo-δ-brombrenzschleimsaures Baryum in wenig Wasser suspendirt und Brom (1 Mol.) langsam zugefügt, so löst sich anfangs das Salz und danach fällt *αα-dibromfurfuran-β-sulfosaures Baryum*, $Ba(C_4HBr_2SO_4)_2 . H_2O$, aus. Dasselbe ist in heiſsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen oder Tafeln. *αα-dibromfurfuran-β-sulfosaures Kalium*, $KC_4HBr_2SO_4$, entsteht

leicht bei der Einwirkung von Brom auf eine schwach alkalische Lösung von β-sulfo-δ-brombrenzschleimsaurem Kalium; es krystallisirt in wasserfreien, wohl ausgebildeten Prismen. Brom in wässeriger Lösung wirkt ferner mit Leichtigkeit auf die Salze der $\alpha\alpha$-Dibromfurfuran-β-sulfosäure ein, und es entsteht bei der Einwirkung von Brom im Ueberschusse auf $\alpha\alpha$-dibromfurfuran-β-sulfosaures Salz als Endproduct der Reaction Sulfofumarsäure resp. ein Salz derselben. Die *Sulfofumarsäure*, $C_4H_4SO_7$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und konnte daher nur als zähe, nicht krystallisirende Masse erhalten werden. Das Baryum-, Blei- und Silbersalz der Sulfofumarsäure sind in Wasser sehr schwer, dagegen das Calcium- und Kaliumsalz in diesem sehr leicht löslich, so dafs sie nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnten. Das *sulfofumarsaure Baryum*, $Ba_3(C_4HSO_7)_2 . xH_2O$, bildet eine leichte, hygroskopische Masse, deren Wassergehalt nicht festgestellt werden konnte. Das *sulfofumarsaure Silber*, $Ag_3C_4HSO_7 . xH_2O$, fällt beim Zufügen einer Lösung von sulfofumarsaurem Ammon zu einem Ueberschufs von Silbernitrat als schwerer, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag nieder, der in kaltem Wasser äufserst schwer, in heifsem jedoch etwas leichter löslich ist. Das *sulfofumarsaure Blei* ist in Wasser fast unlöslich. — Die Einwirkung von Brom in wässeriger Lösung auf β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure läfst sich demnach durch die Gleichungen ausdrücken: I. $C_5H_3BrSO_6 + Br_2 = C_4H_2Br_2SO_4 + CO_2 + HBr$ und II. $C_4H_2Br_2SO_4 + Br_2 + 3H_2O = C_4H_4SO_7 + 4HBr$. — Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure gelang ein Ersatz der Sulfogruppe, wie bei den δ-Sulfosäuren nicht, es konnte nur die Bildung einer in ihrem Verhalten mit Sulfofumarsäure identischen Säure nachgewiesen werden und ging die Oxydation nicht selten weiter bis zur Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure liefs sich nur die Bildung von Oxalsäure nachweisen. — β-*Sulfobrenzschleimsäure*, $C_5H_4SO_6$, wurde durch Reduction von β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub erhalten. Ihr *Baryumsalz*, $BaC_5H_2SO_6 . 3H_2O$,

bildet schief begrenzte, in heifsem Wasser schwer lösliche Tafeln. Das *saure Baryumsalz*, $Ba(C_5H_3SO_6)_2 . 3H_2O$, entsteht beim Lösen des neutralen Salzes in Chlorwasserstoffsäure oder beim Mischen äquivalenter Mengen des neutralen Baryumsalzes und freier Säure; es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen, schief abgestumpften Prismen. Das *Calciumsalz*, $CaC_5H_2SO_6 . 2H_2O$, wird aus wässeriger Lösung in Krusten erhalten, aus wässeriger Lösung mittelst Alkohol in kleinen Prismen gefällt. Das *Kaliumsalz*, $(K_2C_5H_2SO_6)_2 . 5H_2O$, krystallisirt in langen, in Wasser äufserst leicht löslichen Prismen. Durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung in Gestalt feiner Nadeln gefällt. — Die Einwirkung von Brom in wässeriger Lösung auf β-Sulfobrenzschleimsäure ist bis jetzt nur insoweit studirt, als nachgewiesen ist, dafs auch hier die Oxydation denselben Verlauf nimmt, wie bei den anderen Derivaten der Brenzschleimsäure, bei denen das δ-Wasserstoffatom noch nicht ersetzt ist. Zuerst entstehen Producte, welche Silber in ammoniakalischer Lösung energisch reduciren, und schliefslich bei Einwirkung von überschüssigem Brom in der Wärme entsteht eine in ihrem Verhalten der Sulfosäure ähnliche Säure. — Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *βδ-Dibrombrenzschleimsäure* wurde keine Sulfosäure als Product erhalten, sondern es konnte hierbei nur die Bildung von *Monobrommaleïnsäure*, $C_4H_3BrO_4$, nachgewiesen werden, welche in farblosen, bei 129 bis 130° schmelzenden Prismen krystallisirte sowie durch ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten als solche erkannt wurde. Ebenso wurde bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf *Tribrombrenzschleimsäure* als einziges Reactionsproduct bei 114 bis 115° schmelzende *Dibrommaleïnsäure* nachgewiesen.

Die Untersuchung von W. Spring und C. Winssinger[1]) über die Wirkung des *Chlors* auf *Heptylsulfoverbindungen* und *Heptyloxysulfide* ist auch an einem anderen Orte[2]) erschienen.

---

[1]) JB. f. 1887, 1863. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 68.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

T. H. Norton und J. H. Westenhoff[1]) stellten *Aminsalze* der *Benzolsulfosäure* dar. Die hierzu verwendete Benzolsulfosäure wurde nach der Methode von Michael und Adair[2]) dargestellt, durch Ueberführung in das Baryumsalz und Zersetzen desselben mit Schwefelsäure gereinigt und übereinstimmend mit den Angaben von Otto[3]) in sehr zerfliefslichen Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser erhalten, welche bei 43 bis 44° und im wasserfreien Zustande bei 50 bis 51° schmelzen. Die Angaben von Hübner[4]), welcher die Säure als bei 40 bis 42° schmelzende, grofse Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser beschreibt, findet damit keine Bestätigung. Die Bestimmung des Schwefels der in Folgendem beschriebenen Verbindungen geschah nach der Methode von Pearson[5]) durch Oxydation desselben mit Kaliumchlorat und Salpetersäure. — *Benzolsulfosaures Monomethylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH_2CH_3$, wurde durch Einwirkung einer 33 procentigen wässerigen Lösung von Methylamin auf Benzolsulfosäure erhalten; es bildet feine, weifse, zu Rosetten vereinigte, sehr zerfliefsliche, bei 147° schmelzende, in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in dem gleichen Gewicht Alkohol und Wasser, und in noch weniger heifsem Wasser lösliche Nadeln. Nicht allein das Methylaminsalz, sondern auch alle anderen Aminderivate der Benzolsulfosäure krystallisiren wie die meisten Ammoniumsalze der Sulfosäuren ohne Krystallwasser, während die sulfosauren Salze mit Metallbasen fast immer mit einem oder mehreren Molekülen Krystallwasser krystallisiren. — *Benzolsulfosaures Dimethylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH(CH_3)_2$, in analoger Weise wie das Monomethylaminsalz erhalten, krystallisirt in sehr zerfliefslichen, weifsen, wasserfreien, bei 110° schmelzenden, in Aether, Benzol,

[1]) Am. Chem. J. 10, 129. — [2]) JB. f. 1877, 559. — [3]) JB. f. 1866, 569. — [4]) Ann. Chem. 223, 240, in den JB. nicht übergegangen. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 9, 271, in den JB. nicht übergegangen.

Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in $2^1/_2$ Thln. Alkohol, in 2 Thln. kalten Wassers löslichen und in heifsem Wasser äufserst leicht löslichen Tafeln. — *Benzolsulfosaures Trimethylamin*, $C_6H_5-SO_3H.N(CH_3)_3$, wurde in entsprechender Weise in Gestalt weifser, faseriger, wasserfreier, bei 88 bis 89° schmelzender, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslicher, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Krystalle erhalten. — *Benzolsulfosaures Aethylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH_2C_2H_5$, bildet eine faserige, weifse, bei 92° schmelzende, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in Alkohol und Wasser, besonders in heifsem Wasser, leicht lösliche, wasserfreie Krystallmasse. — *Benzolsulfosaures Diäthylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH(C_2H_5)_2$, krystallisirt in langen, farblosen, nicht sehr zerfliefslichen, bei 139° schmelzenden, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in $4^1/_2$ Thln. Alkohol und in $1^1/_2$ Thln. kalten Wassers löslichen, in heifsem Wasser noch leichter löslichen Prismen. — *Benzolsulfosaures Triäthylamin*, $C_6H_5-SO_3H.N(C_2H_5)_3$, bildet sehr zerfliefsliche, wasserfreie, rhombische, bei 120 bis 121° schmelzende, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in $1^1/_2$ Thln. Alkohol oder kalten Wassers lösliche, in heifsem Wasser sehr leicht lösliche Tafeln. — *Benzolsulfosaures Isobutylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH_2CH_2CH(CH_3)_2$, wurde in dünnen, weifsen, sehr zerfliefslichen, bei 132° schmelzenden, wasserfreien, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in 1 Thl. Alkohol und heifsen Wassers sowie in 2 Thln. kalten Wassers löslichen Prismen erhalten. — *Benzolsulfosaures Isoamylamin*, $C_6H_5-SO_3H.NH_2C_5H_{11}$, zeigte dünne, weifse, sehr zerfliefsliche, bei 107° schmelzende, wasserfreie, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlösliche, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Tafeln. — *Benzolsulfosaures Anilin*, $C_6H_5-SO_3H.NH_2C_6H_5$, schon früher von Gericke[1]) dargestellt, krystallisirt in nicht zerfliefslichen, sehr feinen, seideglänzenden, weifsen, bei 235 bis 237° schmelzenden, wasserfreien, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Aether unlöslichen, in heifsem Aether, in 8 Thln. Alkohol oder kalten Wassers und in 5 Thln. heifsen Wassers

---

[1]) JB. f. 1856, 613.

löslichen Nadeln. — *Benzolsulfosaures Diphenylamin*, $C_6H_5–SO_3H.NH(C_6H_5)_2$, wurde durch Hinzufügen einer concentrirten Lösung der Säure zu einer alkoholischen Diphenylaminlösung als eine faserige Masse von leicht bläulichgrau gefärbten, wasserfreien, bei 115° bis 117° schmelzenden, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in 65 Thln. Benzol sowie in 4 Thln. Alkohol löslichen Nadeln erhalten. Durch Wasser wird das Salz zersetzt. — *Benzolsulfosaures o-Toluidin*, $C_6H_5–SO_3H.NH_2C_7H_7$, in analoger Weise dargestellt, bildete einen wollähnlichen Filz von leicht röthlich gefärbten, wasserfreien, bei 137° schmelzenden, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol unlöslichen, in 30 Thln. kalten Wassers, in 2 Thln. heifsen Wassers, in $1^1/_2$ Thln. Alkohol und in 40 Thln. heifsen Benzols löslichen, in Aether sehr leicht löslichen Fasern. — *Benzolsulfosaures α-Naphtylamin*, $C_6H_5–SO_3H.NH_2C_{10}H_7$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln von radial faseriger Structur, welche schwach grau gefärbt und wasserfrei, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser unlöslich, in 30 Thln. Alkohol und 5 Thln. heifsen Wassers löslich sind und bei 225° mit geringer Zersetzung schmelzen. — Mit Dimethylanilin und Methyldiphenylamin konnten keine krystallisirten benzolsulfosauren Salze erhalten werden.

T. H. Norton und T. W. Schmidt[1]) haben einige neue *Metallsalze* der *Benzolsulfosäure* dargestellt. *Benzolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_5–SO_3)_2Cd.7H_2O$, wurde durch Wechselzersetzung von benzolsulfosaurem Baryum und Cadmiumsulfat erhalten; es bildet weifse, in 2 Thln. heissen Wassers, in $4^1/_2$ Thln. kalten Wassers, in 8 Thln. Alkohol und in 25 Thln. Aether lösliche Blättchen, welche schon unter 100° ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und bei 110° Zersetzung erleiden. — *Benzolsulfosaures Mangan*, $(C_6H_5–SO_3)_2Mn.6H_2O$, analog dargestellt, krystallisirt in dünnen, weifsen, perlmutterglänzenden, in 20 Thln. Aether, 6 Thln. Alkohol und $^1/_4$ Thl. Wasser löslichen Schuppen, welche unter 100° ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und bei 130° sich zersetzen. — *Benzolsulfosaures Nickel*,

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 136.

$(C_6H_5-SO_3)_2Ni.6H_2O$, bildet grofse, gut ausgebildete, achteckige, im durchfallenden Lichte farblose, im auffallenden Lichte zart grün gefärbte Tafeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, wobei sie schmutziggelbe Farbe annehmen, bei 165° sich zersetzen und in 2 Thln. heifsen Wassers, 8 Thln. kalten Wassers, 17 Thln. Alkohol und 22 Thln. Aether löslich sind. — *Benzolsulfosaures Kobalt*, $(C_6H_5.SO_3)_2Co.6H_2O$, wurde in Form von achteckigen, bei durchfallendem Lichte farblosen, bei auffallendem Lichte schwach rothen Tafeln erhalten, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, wobei sie pupurrothe Farbe annehmen, bei 185° sich zersetzen und in 3 Thln. heifsen Wassers, in 11 Thln. kalten Wassers, in 22 Thln. Alkohol und in 34 Thln. Aether löslich sind. — *Benzolsulfosaures Quecksilber*, $C_6H_5SO_3Hg$, wurde beim Zusatz einer Quecksilbernitratlösung zu einer Lösung von benzolsulfosaurem Baryum als amorphes, wasserfreies Pulver von gelblich weifser Farbe gefällt, welches sich bei 185° zersetzt, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether sehr wenig löslich ist.

Mat. Weibull[1]) veröffentlichte krystallographische Untersuchungen über *Benzol-* und *Toluolmonosulfosäuren* nebst *Derivaten*, welche von K. Wallin[2]), P. Klason[3]) und Ihm dargestellt waren. *Benzolsulfonamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$, bildet dünne, vierseitige, wasserhelle, nach (001) spaltbare, monosymmetrische Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}4759 : 1 : ?$ und dem Winkel $\beta = 56^0\ 28^1/_2{}'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$ und (110) ∞P, gemessene Winkel: (001):(110) = 69° 37′, (110):(1$\bar{1}$0) = 101° 48′. *Benzolsulfosaures Kalium*, $C_6H_5SO_2OK.1H_2O$, krystallisirt in dünnen, sehr leicht löslichen, monosymmetrischen Nadeln mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 1 : ? : 1{,}2306$ und dem Winkel $\beta = 86^0\ 48'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (100) $\infty P \infty$, (101) $P\infty$, (102) $^1/_2 P\infty$, gemessene Winkel: (001):(010) = 90° 7′, (001):(100) = 86° 48′, (001):(102) = 31¹/₄°, (001):(101) = 48° 59′. *Benzolsulfosaures Natrium*, $C_6H_5SO_2ONa.1H_2O$, welches ebenfalls in dünnen, monosymmetrischen Nadeln krystallisirt, hat das

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 234. — [2]) JB. f. 1879, 752; f. 1886, 1550. — [3]) JB. f. 1886, 1552.

Axenverhältnifs $a:b:c = 0,407:1:0,50$ und den Winkel $\beta = 90^0$. Beobachtete Formen: (110) und (010), gemessene Winkel: (001) : (100) = 90° 0′, (001) : (101) = 51° 0′, (110) : (1̄10) = 44° 21′. *Benzolsulfosaures Ammonium*, $C_6H_5SO_2ONH_4$, krystallisirt in schlecht ausgebildeten, dünnen, rhombischen Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0,962 : 1 : 1,942$. Beobachtete Formen: (001) 0 *P*, (101) *P* ∞, (111) *P*; gemessene Winkel: (101) : (1̄01) = 127° 32′, (111) : (11̄1) = 81° 32′, (111) : 1̄1̄1) = 139° 38′ — 142° 14′, (111) : (11̄1) = 84° 54. *Benzolsulfosaures Baryum*, $(C_6H_5SO_2O)_2Ba . 1 H_2O$, bildet dünne, vierseitige, rhombische, hauptsächlich von Pyramiden begrenzte Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,978:1:1,227$, die Tafelfläche ist gekrümmt. Beobachtete Formen: (001) 0 *P*, (111) *P*, (112) $^1/_2$*P*, (332) $^3/_2$ *P*, (101) $\bar{P}$ ∞, (301) $^1/_3$ $\bar{P}$ ∞, (032) $^3/_2$ $\check{P}$ ∞. Die Krystalle sind gut spaltbar nach (001). *Benzolsulfosaures Calcium*, $(C_6H_5SO_2O)_2Ca . 1 H_2O$, bildet dem Baryumsalz isomorphe, rhombische Krystalle mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0,998 : 1 : 1,217$. Beobachtete Formen: (001) 0 *P* und (111) *P*; gemessene Winkel: (111) : (1̄1̄1) = 119° 44′, (111) : (1̄11) = 75° 30′. *Benzolsulfosaures Blei*, $(C_6H_5SO_2O)_2Pb . 1 H_2O$, krystallisirt ebenfalls rhombisch mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0,994 : 1 : 1,508$. Beobachtete Formen: (001) 0 *P*, (111) *P* und eine spitze Pyramide, vielleicht (332); gemessene Winkel: (111) : (1̄1̄1) = 129° 54′, (111) : (11̄1) = 79° 22′, (111) : (1̄11) = 79° 51′. *Benzolsulfosaures Zink*, $(C_6H_5SO_2O)_2Zn . 6 H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3,546 : 1 : 1,108$ und dem Winkel $\beta = 86^0 6'$. Die Verbindungen der Metalle der Magnesiumreihe sind isomorph und krystallisiren in wohl ausgebildeten, vier- bis achtseitigen Tafeln; vorherrschend sind mehrere Prismen und Querflächen, und nach einer von diesen, (100) sind die Krystalle meist tafelförmig. Am Zinksalz beobachtete Formen: (100) ∞*P*∞, (110) ∞*P*, (310) ∞*P* 3, (101) — *P* ∞, (1̄01) + *P* ∞, (301) — 3 *P* ∞, (3̄01) + 3 *P* ∞, (011) *P* ∞. Es finden sich auch symmetrisch angeordnete Juxtapositionszwillinge mit (100) gemeinsam. Die Spaltbarkeit erfolgt nach (100). *Benzolsulfosaures Mangan*, $(C_6H_5SO_2O)_2Mn . 6 H_2O$, bildet rosagefärbte, monosymmetrische Tafeln mit dem Axenver-

hältnifs $a:b:c = 3{,}602:1:1{,}1142$ und dem Winkel $\beta = 86^{\circ}\,24^{1}/_{2}'$, deren Formen, Habitus und optische Orientirung genau denen des Zinksalzes correspondiren. *Benzolsulfosaures Magnesium*, $(C_6H_5SO_2O)_2Mg\,.\,6\,H_2O$, krystallisirt, wie die vorhergehenden Salze, monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}538:1:1{,}099$ und dem Winkel $\beta = 86^{\circ}\,38'$, doch sind noch zwei Flächen, die Pyramiden (331) $-\,3\,P$ und ($\bar{3}$31) $+\,3\,P$ beobachtet. *Benzolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_5SO_2O)_2Cd\,.\,6\,H_2O$, ist ebenfalls monosymmetrisch, mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}645:1:1{,}123$ und dem Winkel $\beta = 86^{\circ}\,20^{1}/_{2}'$. Von den Querflächen sind nur (100) $\infty P \infty$, (301) $-\,3\,P\,\infty$ und ($\bar{3}$01) $+\,3\,P\infty$ beobachtet. Gemessene Winkel: (100) : (011) = 87° 34′, (100) : (301) = 44° 50′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{3}$01) = 49° 15′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 149° 3′, (310) : (3$\bar{1}$0) = 100° 44′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 96° 30′. *Benzolsulfosaures Kupfer*, $(C_6H_5SO_2O)_2Cu\,.\,6\,H_2O$, bildet dünne, hellblaue, monosymmetrische Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}653:1:1{,}114$ und dem Winkel $\beta = 86^{\circ}\,38'$, an welchen von den gewöhnlichen Formen nur (310) $\infty P 3$ fehlt. Gemessene Winkel: (100) : (011) = 87° 45′, (100) : (301) = 45° 43′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{3}$01) = 49° 18′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 96° 4′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 149° 1′, (011) : (301) = 59° 16′. *Benzolsulfosaures Zink-Kupfer*, ($^{4}/_{9}$ Zn, $^{5}/_{9}$ Cu) $(C_6H_5SO_2O)_2\,.\,6\,H_2O$, bildet dem Zinksalz sehr ähnliche monosymmetrische Krystalle mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}558:1:1{,}113$ und dem Winkel $\beta = 86^{\circ}\,5^{1}/_{2}'$. Gemessene Winkel: (100) : (011) = 87° 23′, (100) : 301) = 44° 27′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{3}$01) = 48° 55′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 148° 50′, (310) : (3$\bar{1}$0) = 99° 32′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 95° 58′. — *p-Toluolsulfamid*, $C_6H_4CH_3SO_2NH_2$, krystallisirt in vier- bis sechsseitigen, monosymmetrischen Blättern mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}0035:1:0{,}4011$ und dem Winkel $\beta = 68^{\circ}\,58^{1}/_{2}'$, die häufig nach der Symmetrieebene verwachsen sind. Beobachtete Formen: (010) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (111) $-P$, ($\bar{1}$11) $+P$, ($\bar{3}$01) $3\,P\infty$, Tafeln nach (010). *p-Toluolsulfosäure*, $C_6H_4CH_3SO_2OH\,.\,^{1}/_{2}\,H_2O$(?), bildet dicke, monosymmetrische Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}782:1:2{,}665$ und dem Winkel $\beta = 82^{\circ}\,5'$. Beobachtete Formen: (011) $0P$, (110) ∞P, (011) $P\infty$, Basis und Prisma treten stets

auf. Gemessene Winkel: (110) : (1̄10) = 75½°, (011) : (01̄1) = 138½°, (001):(110) = 83¾°, (011):(110) = 51½°. *p-Toluolsulfosaures Kalium*, $C_6H_4CH_3SO_2OK.H_2O$, krystallisirt in langen, rhombischen Prismen mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8650 : 1 : 3{,}2982$. Beobachtete Formen: (001) 0 P, (010) ∞P̆∞, (110) ∞P, (011) P̆∞, (114) ¼P. Spaltbarkeit findet statt nach (001), (011) und (100). Gemessene Winkel: (110):(1̄10) = 81° 43′, (011) : (01̄1) = 146° 16′, (110) : (011) = 51° 6½′, (114) : (1̄1̄4) = 102° 40′, (114):(011) = 47° 44′. Messungen dieses Salzes sind früher von Koebig[1]) veröffentlicht. *p-Toluolsulfosaures Natrium*, $C_6H_4CH_3SO_3ONa.4H_2O$, bildet vierseitige, rhombische Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}340 : 1 : 1{,}329$. Beobachtete Formen: (001) 0P, (011) P̆∞, (101) = P̄∞. Die Krystalle spalten nach (001). Gemessene Winkel: (101) : (1̄01) = 151° 20′, (011) : (01̄1) = 106° 6′. *p-Toluolsulfosaures Ammonium*, $C_6H_4CH_3SO_2ONH_4$, krystallisirt in kleinen, rectangulären, rhombischen Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8922 : 1 : 1{,}4505$. Beobachtete Formen: (001) 0P, (101) P̄∞, (201) 2P̄∞, (011) P̆∞, (110) ∞P. Die Krystalle sind tafelförmig nach (001) und spalten nach (001). Gemessene Winkel: (110) : (1̄10) = 83° 54′, (101):(1̄01) = 117° 14′, (201):(2̄01) = 145° 48′, (011) :(01̄1) = 110° 50′, (101):(011) = 72° 42′, (110):(101) = 50° 36′. *p-Toluolsulfosaures Silber*, $C_6H_4CH_3SO_2OAg$, krystallisirt monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}4329:1:2{,}5286$ und dem Winkel $\beta = 87° 14¼′$. Beobachtete Formen: (001) 0P, (100) ∞P∞, (201) −2P∞, (2̄01) + 2P∞, (110) ∞P, (011) P∞ und zwei nicht bestimmbare Pyramiden (negativ und positiv). Gewöhnlich bilden die Krystalle sechsseitige Tafeln nach (001). Gemessene Winkel: (100):(001) = 87° 20, (100):201) = 15° 38′, (1̄00):(2̄01) = 16¾°, (110):(1̄10) = 110° 7′ (011):(01̄1) = 136° 48′, (100) : (011) = 88° 59′. *p-Toluolsulfosaures Magnesium*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Mg.6H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 4{,}035:1:1{,}1055$ und dem Winkel $\beta = 88° 27½′$. Beobachtete Formen: (100) ∞P∞, (101) − P∞, (1̄01) + P∞,

[1]) JB. f. 1886, 1546.

(301) $-3\bar{P}\infty$, ($\bar{3}$01) $+3\bar{P}\infty$, (011) $\bar{P}\infty$, (110) ∞P, (210) $\infty\bar{P}2$, (010) $\infty\bar{P}\infty$. Die Krystalle ähneln rhombischen Tafeln, sie spalten nach (100); Zwillinge nach (100) sind selten. *p-Toluolsulfosaures Mangan*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Mn.6H_2O$, krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 4,0780:1:1,1131$ und dem Winkel $\beta = 88^0 18^1/_2{}'$. Ausser denen am vorhergehenden Salz beobachteten Formen findet sich hier noch das Prisma (310) $\infty\bar{P}3$. *p-Toluolsulfosaures Zink*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Zn.6H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch, isomorph mit den vorhergehenden Salzen, dem Axenverhältnifs $a:b:c = 4,0200:1:1,1081$ und dem Winkel $\beta = 88^0 26'$, in Tafeln nach (100) oder Prismen nach der b-Axe. Beobachtete Formen: (100), (301), ($\bar{3}$01), (011). *p-Toluolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Cd.6H_2O$, bildet lange, vierseitige, monosymmetrische Prismen nach der b-Axe oder Tafeln nach (100) mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3,9608:1:2,2650$ und dem Winkel $\beta = 79^0 49^1/_2{}'$. Die Krystalle spalten nach (100). Beobachtete Formen. (100) $\infty\bar{P}\infty$, (101) $-\bar{P}\infty$, (301) $-3\bar{P}\infty$, (111) $-P$. Gemessene Winkel: (100) : (101) $= 52^0 45'$, (100) : (301) $= 27^0 29'$, (111) : (1$\bar{1}$1) $= 121^0 58'$, (100) : (111) $= 72^0 58'$, (301) : (111) $= 63^0 43'$. *p-Toluolsulfosaures Kupfer*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Cu.6H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch, ist isomorph mit den vorhergehenden Salzen von gleichem Wassergehalt, zeigt das Axenverhältnifs $a:b:c = 0,9324:1:0,5724$ und den Winkel $\beta = 69^0 14^1/_2{}'$. Beobachtete Formen: (010) $\infty\bar{P}\infty$, (100) $\infty\bar{P}\infty$, (111) $-P$, ($\bar{2}$12) $+\bar{P}2$, ($\bar{2}$32) $+{}^3/_2\bar{P}{}^3/_2$, ($\bar{1}$21) $+2\bar{P}2$, (410) $\infty\bar{P}4$. Die Krystalle bilden Tafeln nach (010), zuweilen auch nach (100). *p-Toluolsulfosaures Magnesium-Cadmium*, $({}^6/_7Mg, {}^1/_7Cd)(C_6H_4CH_3SO_2O)_2.6H_2O$, bildet hauptsächlich Krystalle von der Form des Magnesiumsalzes, solche von der Form des Cadmiumsalzes wurden erst bei einer vierten Krystallisation erhalten. — *m-Toluolsulfamid*, $C_6H_4CH_3SO_2NH_2$, krystallisirt in monosymmetrischen, dicken Tafeln nach (100) oder Prismen nach der c-Axe mit dem Axenverhältnifs: $a:b:c = 1,0453:1:0,5165$ und dem Winkel $\beta = 88^0 27^1/_2{}'$, welche nach (111) spalten. Beobachtete Formen: (100) $\infty\bar{P}\infty$, (111) $-P$, ($\bar{1}$11) $+P$, (121) $-2\bar{P}2$, (210) $\infty\bar{P}2$, (010) $\infty\bar{P}\infty$. *m-Toluol-*

sulfosaures Natrium, $C_6H_4CH_3SO_2ONa.1H_2O$, krystallisirt in gekrümmten, rhombischen Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}501:1:2{,}877$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (011) $\check{P}\infty$, (101) $\bar{P}\infty$. Gemessene Winkel: (011) : (0$\bar{1}$1) = 141° 40′, (101) : ($\bar{1}$01) = 160° 14′, (101) : (011) = 87° 17′. *m-Toluolsulfosaures Silber*, $C_6H_4CH_3SO_2OAg$, bildet monosymmetrische Prismen nach der b-Axe mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}4138:1:2{,}5403$ und dem Winkel $\beta = 79° 32'$, welche nach (001) spalten. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (100) $\infty P\infty$, ($\bar{1}$01) $+P\infty$, ($\bar{2}$03) $+{}^2/_3P\infty$, (011) $P\infty$. Gemessene Winkel: (100):(001) = 79° 32′, (001):($\bar{1}$01) = 69° 8′, (001):($\bar{2}$03) = 56° 10′, (011):(0$\bar{1}$1) = 136° 22′, (100):(011) = 85° 55′, ($\bar{1}$01):(011) = 82° 25′. *m-Toluolsulfosaure Magnesia*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Mg.8H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen Prismen nach (110) mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 2{,}4804:1:1{,}9706$ und dem Winkel $\beta = 69° 17'$, welche nach (001) und ($\bar{1}$01) spalten und Juxtapositionszwillinge nach (001) bilden. Beobachtete Formen: (001) $0P$, ($\bar{1}$01) $+P\infty$, ($\bar{2}$01) $+2P\infty$, (110) ∞P, (011) $P\infty$, (111) $-P$, ($\bar{1}$11) $+P$, ($\bar{1}$12) $+{}^1/_2P$, ($\bar{2}$11) $+2P2$, ($\bar{3}$11) $+3P3$. *m-Toluolsulfosaure Magnesia*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Mg.6H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch, isomorph mit den Zink- und Cadmiumsalzen, zeigt das Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}546:1:1{,}123$ und den Winkel $\beta = 83^1/_2°$. Beobachtete Formen: (110) ∞P, (310) $\infty P3$, (100) $\infty P\infty$, (101) $-P\infty$, (301) $-3P\infty$, ($\bar{3}$01) $-3P\infty$; gemessener Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 148° 16′. *m-Toluolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_4CH_3SO_2)O_2Cd.6H_2O$, bildet monosymmetrische Prismen oder Tafeln nach (100) mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}6432:1:1{,}1466$ und dem Winkel $\beta = 85° 13^1/_2'$, welche nach (100) spalten. Beobachtete Formen: (100) $\infty P\infty$, (101) $-P\infty$, ($\bar{3}$01) $+3P\infty$, ($\bar{3}$02) $+{}^3/_2P\infty$, (110) ∞P, (301) $\infty P3$. *m-Toluolsulfosaures Zink*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Zn.6H_2O$, bildet monosymmetrische Prismen nach der c-Axe mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 3{,}6633:1:1{,}1445$ und dem Winkel $\beta = 84° 57^1/_2'$, welche nach (100) spaltbar sind. Beobachtete Formen: (100) $\infty P\infty$, (101) $-P\infty$, ($\bar{1}$01) $+P\infty$, (301) $-3P\infty$, ($\bar{3}$01) $+3P\infty$, (110) ∞P, (310) $\infty P3$, (010) $\infty P\infty$. Gemessene Winkel: (100):(301) = 44° 11′, ($\bar{1}$00)

:(301) = 49° 33', (110):(1$\bar{1}$0) = 149° 21', (310):(3$\bar{1}$0) = 101° 26'. — *o-Toluolsulfamid*, $C_6H_4CH_3SO_2NH_2$, krystallisirt tetragonal, pyramidal-hemiëdrisch mit dem Axenverhältnifs $a:c = 1:0,3444$. Beobachtete Formen: (110) ∞P, (111) P, (331) $3P$, (311) $\frac{3P3}{2}$.
o-Toluolsulfosaures Kalium, $C_6H_4CH_3SO_2OK.H_2O$, krystallisirt in rhombischen, dünnen Tafeln nach (001) mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,938:1:1,643$, welche nach (001) spalten. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (111) $-P$, (011) $\check{P}\infty$. Gemessene Winkel: (111):(1$\bar{1}\bar{1}$) = 134° 48', (111):($\bar{1}$11) = 84° 40', (111):(1$\bar{1}$1) = 78° 52', (001):(011) = 58° 27'. *o-Tuluolsulfosaures Natrium*, $C_6H_4CH_3SO_2ONa.1H_2O$, ist dimorph. Erstlich krystallisirt es bei einer über +25° liegenden Temperatur rhombisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,8992:1:1,5765$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (111) P, (223) $^2/_3 P$, (011) $\check{P}\infty$. Zweitens krystallisirt es bei einer unter + 12° liegenden Temperatur in monosymmetrischen, dünnen, biegsamen, schief vierseitigen Tafeln nach (001) mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1,8870:1:2,9587$ und dem Winkel β = 81° 85', welche nach (001) spalten. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (110) ∞P, (111) $-P$, ($\bar{1}$01) $+P\infty$. *o-Toluolsulfosaures Ammonium* bildet monosymmetrische, nach (001) spaltbare Krystalle mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1,7085:1:?$, und dem Winkel β = 81° 13'. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (100) $\infty P\infty$, (110) ∞P. Gemessene Winkel: (110):(1$\bar{1}$0) = 118° 39', (001):(110) = 85° 32', (001):(100) = 80° 57'. *o-Toluolsulfosaures Blei*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Pb.3H_2O$, zeigt dicke, rhombische, nach (001) spaltbare Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,9309:1:1,1325$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (111) P, (101) $\bar{P}\infty$, (301) $3\bar{P}\infty$. Gemessene Winkel: (111):($\bar{1}\bar{1}$1) = 117° 56', (111):($\bar{1}$11) = 77° 41', (111):(1$\bar{1}$1) = 71° 20', (001):(101) = 50° 0', (001):(301) = 74° 45', (111):(301) = 41° 53'. *o-Toluolsulfosaures Magnesium*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Mg.7H_2O$, bildet monosymmetrische, nach (301) spaltbare Prismen nach der b-Axe mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1,3786:1:0,4822$ und dem Winkel β = 82° 28'. Beobachtete Formen: (001) $0P$, ($\bar{1}$01) $+P\infty$, (301) $-3P\infty$, ($\bar{3}$01) $+3P\infty$, (302) $-^3/_2 P\infty$, (110)

∞P. Gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 107^{\circ} 37'$, $(\bar{1}01):(301) = 62^{\circ} 35'$, $(\bar{3}01):(301) = 92^{\circ} 47'$, $(110):(301) = 63^{\circ} 7'$, $(110):(\bar{1}01) = 97^{\circ} 10'$, $(110):(\bar{3}01) = 114^{\circ} 20'$. *o-Toluolsulfosaures Zink*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Zn . 8H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen, nach (001) spaltbaren Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}7263 : 1 : 0{,}9149$ und dem Winkel $\beta = 72^{\circ} 11'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (011) $P\infty$, (010) $\infty P\infty$, (111) $-P$. Gemessene Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 51^{\circ} 29'$, $(011):(0\bar{1}1) = 84^{\circ} 6'$, $(001):(111) = 47^{\circ} 39'$, $(111):(011) = 38^{\circ} 6'$, $(111):(0\bar{1}1) = 78^{\circ} 28'$. *o-Toluolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Cd . 8H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen, dem Zinksalz isomorphen Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}718 : 1 : 0{,}929$ und dem Winkel $\beta = 72^{\circ} 37'$. Gemessene Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 51^{\circ} 3'$, $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = 83^{\circ} 8'$, $(001):(111) = 47^{\circ} 38'$, $(001):(110) = 75^{\circ} 22'$ $(001):(\bar{1}\bar{1}1) = 67^{\circ} 15'$, $(011):(111) = 38^{\circ} 0^1/_2{}'$. *o-Toluolsulfosaures Cadmium*, $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Cd . 2H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen Tafeln nach (001) mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}261 : 1 : 2{,}514$ und dem Winkel $\beta = 88^{\circ} 33^1/_2{}'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (101) $-P\infty$, $(\bar{3}01)$ $-3P\infty$, $(\bar{4}07)$ $^4/_7 P\infty$, (011) $P\infty$, (021) $2P\infty$. — *p-Toluidin-o-sulfosäure*, $C_6H_3-CH_{3[1]}-NH_{2[4]}-SO_2OH_{[2]}$, bildet monosymmetrische, braune, rhomboëderähnliche Krystalle, gebildet von dem Prisma (110) ∞P und der Basis (001) $0P$ mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}2455 : 1 : ?$ und dem Winkel $\beta = 82^{\circ} 15'$. Gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 101^{\circ} 58'$, $(001):(110) = 85^{\circ} 8'$. Die Säure ist auch von v. Zepharovich[1]) krystallographisch untersucht. — *p-Toluolthiosulfosaures Natrium*, $C_6H_4CH_3SO_2SNa . 2H_2O$, bildet monosymmetrische, spröde, vierseitige, nach (001) spaltbare Tafeln, mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}8869 : 1 : 2{,}774$ und dem Winkel $\beta = 76^{\circ} 8'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (111) $-P$, $(1\bar{1}1)$ $+P$. Gemessene Winkel; $(001):(\bar{1}11) = 86^{\circ} 28'$, $(001):(111) = 66^{\circ} 41'$, $(111):(1\bar{1}1) = 75^{\circ} 5'$, $(1\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}1) = 82^{\circ} 53'$, $(111):(\bar{1}11) = 95^{\circ} 0'$.

R. Otto und W. Otto[2]) untersuchten die Einwirkung von *sulfinsauren Alkalisalzen* auf *trihalogensubstituirte Kohlenwasser-*

[1]) Siehe diesen JB., S. 2168. — [2]) Ber. 1888, 1691.

stoffe. Chloroform und *benzolsulfinsaures Natrium* wirken weder unter gewöhnlichem Druck noch im geschlossenen Rohr auf einander ein. *Methylchloroform* und *benzolsulfinsaures Natrium* reagiren ebenfalls unter gewöhnlichem Druck nicht auf einander, dagegen tritt Reaction ein, wenn sie im Verhältnifs von 1 Mol. zu 3 Mol. in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140° erhitzt werden. Das Reactionsproduct ist das bei 179 bis 180° schmelzende, in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirende *Aethylendiphenylsulfon*, $(CH_2SO_2C_6H_5)(CH_2SO_2C_6H_5)$, welches sich als identisch erwies mit dem früher von R. Otto und H. Damköhler[1]) durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylenbromid erhaltenen Sulfon. Neben dem Aethylenphenylsulfon fanden sich noch Chlornatrium, kleine Mengen Natriumsulfat, freie Benzolsulfosäure und benzolsulfosaures Natrium, so dafs die Reaction im Wesentlichen nach der Gleichung $CH_3CCl_3 + 3C_6H_5NaSO_2 + H_2O = C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 3NaCl + C_6H_6SO_3$ verlaufen ist. Aus dem Methylchloroform entsteht somit bei Wechselwirkung mit sulfosaurem Alkali ein substituirtes Diphenylsulfon, in dem für zwei Chloratome des Methylchloroforms zwei Alkylsulfonradicale, für das dritte Chloratom ein Wasserstoffatom eingetauscht wird; es ist aber zu bemerken, dafs nur das eine Alkylsulfonradical an diejenige Stelle tritt, welche das ersetzt werdende Chloratom in der Muttersubstanz einnimmt, dafs das andere dagegen in die Methylengruppe eintritt. So resultirt denn in Folge einer Atomwanderung ein Sulfon, welches als Substitut der Verbindung $CH_2Cl-CHCl_2$ oder directer des Aethylenchlorids, CH_2Cl-CH_2Cl, angesehen werden kann, das symmetrische Aethylendiphenylsulfon. — Bei der Einwirkung von *Benzotrichlorid* (1 Mol.) auf *benzolsulfinsaures Natrium* (3 Mol.) in alkoholischer Lösung entstand neben Chlornatrium, schwefelsaurem, benzolsulfinsaurem, benzolsulfonsaurem, benzoësaurem Natrium, Thiophenol und Benzaldehyd, *Benzylphenylsulfon*, $C_6H_5CH_2SO_2C_6H_5$, in glasglänzenden, wahrscheinlich rhombischen, bei 146 bis 147° schmelzenden Nadeln und erwies sich

---

[1]) JB. f. 1884, 1315.

dasselbe als identisch mit dem von R. Otto[1]) früher durch Einwirkung von Benzylchlorid auf benzolsulfinsaures Natrium erhaltenen Sulfon. Daneben entstanden noch Mono- und Dihalogensubstitute des Benzylphenylsulfons. Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf benzolsulfinsaures Natrium erfolgt demnach nach der Gleichung $C_6H_5CCl_3 + 3C_6H_5NaSO_2 + 2H_2O = 3NaCl + C_6H_5{-}CH_2{-}SO_2C_6H_5 + 2C_6H_6SO_3$. Aus diesen Thatsachen ist zu entnehmen, dafs das von R. Otto[2]) entwickelte Gesetz, wonach Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Ester, welche die Halogenatome an ein Kohlenwasserstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine Halogenatom gegen RSO_2, das zweite aber bei Gegenwart von Wasser gegen Wasserstoff austauschen, auch für die Trihalogensubstitute Platz greift. Es ist unmöglich, aus trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten, durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten, es tritt vielmehr nur an die Stelle des einen Halogenatoms die Gruppe RSO_2, die beiden anderen werden durch Wasserstoff ersetzt, im Fall eine Atomwanderung wie beim Benzotrichlorid unmöglich ist. Kann eine solche stattfinden, wie beim Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle Aethylendiphenylsulfon.

R. Otto[3]) hat gemeinsam mit Engelhardt die Vorgänge bei der Bildung von *Monosulfonen* aus deren *Monohalogensubstituten* und *sulfinsauren Salzen* sowie *Alkoholaten* untersucht. Beim Erhitzen äquimolecularer Mengen von *Methylenjodphenylsulfon* und *benzolsulfinsaurem Natrium* in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 200° fanden sich als Reactionsproducte *Methylphenylsulfon*, Thiophenol, Aethylphenylsulfid, Phenyldisulfid, freies Jod, Jodwasserstoffsäure, Jodnatrium, jodsaures Salz, Aethyläther, Benzolsulfosäure, benzolsulfosaures Natrium und schwefelsaures Salz. Hiernach wird bei der Wechselwirkung von Methylenjodphenylsulfon und sulfinsaurem Natrium ersteres wahrscheinlich nach der Gleichung $CH_2JC_6H_5SO_2 + C_6H_5SO_2Na + H_2O$

---

[1]) JB. f. 1880, 935. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2145. — [3]) Ber. 1888, 652.

$= CH_3C_6H_5SO_2 + NaJ + C_6H_6SO_2 + O$ zu Methylphenylsulfon reducirt und wirkt der hierbei frei werdende Sauerstoff theils auf die Sulfinsäure und theils auf das Jodnatrium unter Bildung von Oxydationsproducten ein. Das Thiophenol und Aethylphenylsulfid sind wohl als Producte der Reduction der freien Sulfinsäure resp. des Aethyläthers derselben durch Jodwasserstoffsäure anzusehen, während das Phenyldisulfid sich theils durch Wechselwirkung von Thiophenol und Sulfinsäure, theils aus dem neben Benzolsulfosäure aus der freien Sulfinsäure hervorgehenden Thiobenzolsulfosäurephenyläther bilden kann. Die Bildung des Aethyläthers erklärt sich derart, dafs durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Alkohol Jodäthyl entsteht, welches unter Regenerirung von Jodwasserstoffsäure mit Alkohol Aethyläther bildet. *Methylenjod-p-tolylsulfon* und *p-tolylsulfinsaures Natrium* scheinen beim Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr in alkoholischer Lösung ganz analog auf einander einzuwirken unter Bildung von *Methyl-p-tolylsulfon*, welches in bei 84° schmelzenden Nadeln krystallisirte und mit dem aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl entstehendem Sulfon identisch war. — Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird *Methylenjodphenylsulfon* schon bei gewöhnlichem Druck und bei 70 bis 80° in *Methylphenylsulfon* verwandelt. Der sich hierbei abspaltende Sauerstoff scheint gröfstentheils zur Ueberführung des Natriumjodids in Jodat verwerthet zu werden. Auch Oxydationsproducte des Alkohols und Spuren von Jodoform entstehen bei dem Procefs. Ebenso leicht lassen sich in alkoholischer Lösung *Methylenchlorphenylsulfon* und *Methylenchlor-p-tolylsulfon* durch Natriumäthylat zu *Methylphenylsulfon* resp. *Methyltolylsulfon* reduciren. — Versuche über die Einwirkung von Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung auf *Dichlormethylphenylsulfon* (1 Mol.) zeigten, dafs durch dieses Agens auch die Dihalogensubstitute der Monosulfone zu Sulfonen, zunächst zu Monosubstituten derselben, reducirt werden. Hiernach scheint die von A. Michael und G. M. Palmer[1]) früher nachgewiesene Thatsache, dafs durch

[1]) JB. f. 1884, 1332.

Einwirkung äquimolecularer Mengen von sulfinsaurem Alkali und Methylenjodid nur das eine von dessen Jodatomen durch RSO_2 ersetzbar ist, und dafs bei weiterer Einwirkung des sulfinsauren Salzes auf das zunächst entstehende Monoalkylsulfonsubstitut des Methylenjodids, $CHJ-RSO_2$, für das Jodatom desselben ein Wasserstoffatom eintritt, einem allgemeinen Gesetze zu entsprechen, wonach Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Estern, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine derselben gegen RSO_2 austauschen, für das zweite Halogenatom aber bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff eintauschen.

R. Otto[1]) hat nachgewiesen, dafs die *alkylsulfonirten Fettsäuren* mit *aromatischen Alkylen*, worin die Gruppen SO_2 und COOH direct mit einander verbunden, oder durch zwei Methylenradicale getrennt sind, sich insofern analog den der Ketonspaltung schwer oder nicht zugänglichen *α- bezw. γ-Ketonsäuren* verhalten, als sie sich schwer oder nicht in Kohlendioxyd und Sulfinsäuren beziehungsweise Sulfone spalten lassen; wogegen sich diejenigen jener Säuren, worin die Gruppen SO_2 und COOH durch ein Metylen oder ein monoalkylirtes Methylen getrennt werden, den β-Ketonsäuren an die Seite stellen, weil sie, wie diese leicht in Kohlendioxyd und Ketone zerfallen, sich ebenso leicht in Kohlendioxyd und Sulfone zerlegen lassen. Die einfachste α-Ketonsäure ist die Acetylameisensäure, Brenztraubensäure, $CH_3COCOOH$, und dieser entspricht als einfachste, schwefelhaltige Verbindung, die *Phenylsulfonameisensäure*, $C_6H_5SO_2COOH$[2]). Wie R. Otto und A. Roessing[3]) schon früher gezeigt, wird bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *benzolsulfinsaures* Natrium der Hauptsache nach unter Kohlensäureabspaltung Benzolsulfinsäureäther, und nur daneben zum geringen Theile Phenylsulfonameisensäureäther gebildet. Das Gemisch beider Ester wird nun beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bei 110° verseift, ohne eine Spur von Kohlensäure dabei zu liefern, woraus sich schliefsen läfst, dafs

---

[1]) Ber. 1888, 89. — [2]) JB. f. 1885, 1585. — [3]) Daselbst.

die Phenylsulfonameisensäure sich zum mindesten nicht leicht in ihre Componenten Kohlensäure und Benzolsulfinsäure spalten läfst, wie auch die Brenztraubensäure sich unter Umständen analog in Kohlendioxyd und Acetaldehyd spaltet. — Der einfachsten β-Ketonsäure, der Acetylessigsäure, CH_3COCH_2COOH, welche leicht in Kohlendioxyd und Dimethylketon gespalten wird, entspricht die *Phenylsulfonessigsäure*, $C_6H_5SO_2CH_2COOH$ [1]), und diese spaltet sich bei der trockenen Destillation analog fast glatt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon. Ebenso zersetzen sich die krystallwasserhaltigen Salze dieser Säure beim Erhitzen über 100° in Carbonat und Sulfon. In gleicher Weise spaltet sich auch die *α-Phenylsulfonpropionsäure*, $C_6H_5SO_2(CHCH_3)COOH$ [2]), worin SO_2 und COOH durch ein methylirtes Methylen getrennt sind, beim Erhitzen mit Kali leicht in Carbonat und Aethylphenylsulfon. Diese Neigung der alkylsulfonirten Säuren der β-Reihe, sich in Kohlendioxyd und Sulfon zu zerlegen, zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Halogene. So giebt Phenylsulfonessigsäure bei der Einwirkung von Chlor nach der Gleichung $C_6H_5SO_2CH_2COOH + Cl_2 = HCl + CO_2 + C_6H_5SO_2CH_2Cl$ das Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons, die α-Phenylsulfonpropionsäure nach der Gleichung $C_6H_5SO_2(CHCH_3)COOH + Cl_2 = HCl + CO_2 + C_6H_5SO_2CHClCH_3$ eine Verbindung, welche als Aethylidenchlorid aufgefafst werden kann, worin ein Chloratom durch $C_6H_5SO_2$ ersetzt ist. In analoger Weise spaltet sich die Acetylessigsäure beim Behandeln mit Chlor in Kohlendioxyd und Monochloraceton, beim Behandeln mit Brom in Kohlendioxyd und Monobromaceton. Schliefslich ist als Beweis für die Analogie zwischen β-Ketonsäuren und den β-alkylsulfonirten Säuren noch darauf hinzuweisen, dafs, wie A. Michael, G. Palmer und A. Comey [3]) gezeigt haben, in dem Phenylsulfonessigsäureäther successive beide Wasserstoffatome der Methylengruppe sich wie die der gleichen Gruppe in dem Acetessigsäureäther durch Natrium ersetzen lassen. — Im Gegensatz zu den β-Ketonsäuren sind die γ-Ketonsäuren äufserst beständige

---

[1]) JB. f. 1884, 1321. — [2]) JB. f. 1885, 1589. — [3]) JB. f. 1885, 1599.

Verbindungen, z. B. läfst sich die einfachste γ-Ketonsäure, die β-Acetylpropionsäure ohne Zersetzung destilliren. Ihr entspricht als einfachste schwefelhaltige Säure die *β-Phenylsulfonpropionsäure*, $C_6H_5-SO_2-CH_2-CH_2-COOH$. Dieselbe, aus β-Jodpropionsäure und Benzolsulfinsäure dargestellt, bildet glasglänzende, dem monoklinen oder triklinen System angehörige, bei 123 bis 124° schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, heifsem Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln mit schräger Endfläche. Beim Erhitzen der Säure bis zur Destillation tritt Geruch nach schwefliger Säure und Mercaptan auf und es hinterbleibt eine schmierige Masse, welche zwar in Aether sich löst, aber keine krystallinische Substanz hinterläfst. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in langen, stark glasglänzenden, hygroskopischen, durchsichtigen, farblosen Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser; das *Baryumsalz* bildet eine gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse; das *Ammoniumsalz* eine leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse; der *Aethyläther* ein dickes, gelbliches, geruchloses, mit Alkohol und Aether mischbares, in Wasser unlösliches Oel; das *Amid* in heifsem Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 123 bis 124° schmelzende, perlmutterglänzende Tafeln oder Säulen. Chlor und Brom wirken auf die β-Phenylsulfonpropionsäure nicht ein, im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen die α-Phenylsulfonpropionsäure. Auch gegen Kali zeigt die β-Phenylsulfonpropionsäure grofse Beständigkeit, Sulfonbildung findet nicht statt. Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich die β-Phenylsulfonpropionsäure wie die α-Verbindung und die anderen derselben Reihe angehörenden β-alkylsulfonirten Fettsäuren. Zink- und Salzsäure verändern die Säure nicht, wogegen Natriumamalgam sie unter Abspaltung der Gruppe $C_6H_5SO_2$ zu sulfinsaurem Salz reducirt.

P. T. Cleve [1]) berichtigte die von Ihm gemachte Annahme [2]) über die Bildung der von Ihm als *Sulfimidoverbindungen* beschriebenen Producte der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfosäuren von Benzol und Naphtalin,

---

[1]) Ber. 1888, 1099. — [2]) JB. f. 1887, 1870.

dafs nämlich bei dieser Reaction die Jodwasserstoffsäure die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducire und dafs das an SO_2 gebundene Chlor auf die Amidogruppe unter Bildung von Chlorwasserstoff reagire, so dafs sich die Reste NH und SO_2 mit einander vereinigen. Neuere Versuche haben vielmehr gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfosäuren die Gruppe SO_2Cl angegriffen wird und dafs die Nitrogruppe intact bleibt. Bei der Einwirkung von Brom auf die vom m-Nitrobenzolsulfosäurechlorid derivirende Verbindung wurde nämlich ein Product erhalten, welches bei derjenigen von Ammoniak das Amid der m-Nitrobenzolsulfosäure und bei der Einwirkung von verdünntem Alkohol m-Nitrobenzolsulfosäure gab. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf *Benzolsulfosäurechlorid* wurde schon in gewöhnlicher Temperatur bei 61° schmelzendes *Diphenyldisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$, und aus *β-Naphtalinsulfosäurechlorid* ebenso bei 139° schmelzendes *β-Dinaphtyldisulfid* erhalten. Danach sind die sogenannten Sulfimidoverbindungen *Dinitrodiphenyldisulfide* oder *Dinitrodinaphtyldisulfide* und haben dieselben die Formeln $(C_6H_4NO_2)_2S_2$ resp. $(C_{10}H_6NO_2)_2S_2$, nicht aber $C_6H_4NHSO_2$ und $C_{10}H_6NHSO_2$, wie früher angenommen wurde.

E. Eger [1]) stellte in Veranlassung von Witt eine *p-Mononitro-m-amidobenzolsulfosäure* dar, durch Nitrirung von Acetyl-m-amidobenzolsulfosäure nach dem Vorgang von R. Nietzki und Ph. Benckiser [2]). Den Ausgangspunkt bildet das ein weifses, krystallinisches Pulver bildende m-amidobenzolsulfosaure Baryum, welches durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in acetylamidobenzolsulfosaures Baryum übergeführt wurde. Dasselbe krystallisirt in seideartigen Nadeln. Es wurde in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten, mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure vermischten Menge Salpetersäure versetzt, das Product auf Eis gegossen und die so erhaltene Nitrosäure aus Wasser umkrystallisirt. Die *p-Mononitro-m-amidobenzolsulfosäure* krystallisirt in schönen, blafsgelben, feinen, in

---

[1]) Ber. 1888, 2579. — [2]) JB. f. 1885, 1595.

kaltem Wasser mäfsig, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslichen und in Aether unlöslichen Nädelchen. Ihr *Kaliumsalz*, $C_6H_3(NH_2, NO_2, SO_3K)$, bildet glänzende, goldgelbe Blättchen; das Natriumsalz hellgelbe, glänzende Nadeln. Beim Erhitzen der Säure mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 auf 200° in der von Nietzki und Benckiser[1]) angegebenen Weise, trat die erwartete Zersetzung in ein Nitranilin unter Abspaltung der Sulfogruppe nicht ein. Aufschlufs über die Constitution der p-Nitro-m-amidobenzolsulfosäure gab die Reduction derselben mit Zinkstaub und Salzsäure, wobei eine *Phenylendiaminsulfosäure* erhalten wurde. Auf Zusatz einer Lösung von Phenanthrenchinon zu dieser Phenylendiaminsulfosäure ergab sich keine Azinbildung, auf Zusatz von Kaliumnitrit keine Gelbfärbung, wodurch im ersteren Falle die Orthostellung, im letzteren Falle die Metastellung der beiden Amidogruppen ausgeschlossen war. So blieb nur die *Para*stellung der beiden Amidogruppen übrig, welche auch durch die Indaminbildung beim Zusatz von m-Toluylendiamin und Eisenchlorid bewiesen wurde. Somit ist auch die Nitrosäure als p-Nitro-m-amidobenzolsulfosäure constituirt.

G. T. Hartshorn und C. Loring Jackson[2]) erhielten in analoger Weise, wie die von C. Loring Jackson und J. F. Wing[3]) dargestellte Benzoltrisulfosäure, eine *Anilintrisulfosäure* durch Erhitzen von β-anilin-m-disulfosaurem Kali mit Schwefelsäure oder von Anilin mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Kaliumsulfat, bis die Mischung zu verkohlen beginnt. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden, flachen Prismen, welche beim Erhitzen sich schwärzen und decrepitiren ohne zu schmelzen, sowie unter häufigen kleinen Explosionen verbrennen. Ihr *Kaliumsalz*, $C_6H_2[NH_2, SO_3H, (SO_3K)_2].3H_2O$, bildet dünne Nadeln. Die Thatsache, dafs dieses Salz nur zwei Atome Kalium im Molekül enthält, wird durch die Annahme erklärt, dafs einer der drei Sulfonsäurereste mit der Amidogruppe zu einem Salz vereinigt ist, welches solche Beständigkeit zeigt, dafs es selbst

---

[1]) JB. f. 1885, 1596. — [2]) Ber. 1888, 2032. — [3]) JB. f. 1887, 1868.

beim Behandeln der Substanz mit Kalihydrat nicht gespalten wird. Das *Baryumsalz*, $\{C_6H_3[NH_2, SO_3H, (SO_3)_2Ba]\}_2 . 7H_2O$, krystallisirt in strahlenförmigen Prismen. Das *Bleisalz*, $C_6H_3[NH_2, SO_3H, (SO_3)_2Pb]$, bildet seideartige Nadeln.

R. Nietzki und Zd. Lerch[1]) haben die früher von R. Nietzki und Th. Benckiser[2]) dargestellte *o-Mononitroanilin-p-sulfosäure*, welche wahrscheinlich mit der von Goslich[3]) durch Behandeln von Bromnitrobenzolsulfosäure mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Säure identisch ist, besonders im Hinblick auf ihre Reductionsproducte weiter untersucht. Die Darstellung der o-Nitranilin-p-sulfosäure wurde derart abgeändert, dafs sie Acetanilid (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure (3 Thln.) von 18 bis 20procentigem Anhydridgehalt bis zur völligen Löslichkeit in Alkali auf dem Wasserbade behandelten. Dann wurden 2 Thle. gewöhnliche Schwefelsäure zugegeben und die berechnete, mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischte Menge Salpetersäure eingetropft, wobei die Flüssigkeit stets auf 0° zu halten war. Die Masse wurde auf Eis gegossen und die o-Nitranilin-p-sulfosäure so als Brei von gelben Nadeln erhalten. Diese, d. h. die freie Sulfosäure ist äufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure. Sie kann durch Einleiten von Salzsäuregas aus der wässerigen Lösung abgeschieden werden. Mit Kalilauge liefert sie das schon beschriebene Kaliumsalz; beim längeren Kochen aber mit überschüssiger Kalilauge wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht das *Kaliumsalz* einer *Mononitrophenolsulfosäure*, $C_6H_3(OK)SO_3KNO_2$, und erwies sich diese Nitrophenolsulfosäure als identisch mit der von Kolbe und Gauhe[4]) durch Nitriren der p-Phenolsulfosäure erhaltenen Nitrophenolsulfosäure. — Beim Behandeln der o-Nitranilinsulfosäure in wässeriger Lösung mit Salzsäure und Natriumnitrit entsteht eine *Mononitrodiazobenzolsulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)=(-N=\overline{N, -S}O_3)$ in feinen, hellgelben Nadeln, welche beim Erhitzen verpuffen. Bei

---

1) Ber. 1888, 3220. — 2) JB. f. 1885, 1595. — 3) JB. f. 1875, 626; f. 1876, 632. — 4) JB. f. 1868, 601 f.

der Reduction mittelst Zinnchlorür wird diese in *o-Mononitrophenylhydrazin-p-sulfosäure*, $HSO_3C_6H_3NO_2NHNH_2$, übergeführt, welche kleine, hellgelbe, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln bildet, sich mit gelbrother Farbe in freien und kohlensauren Alkalien löst und mit Dioxyweinsäure einen Tartrazinfarbstoff liefert, welcher sich von dem gewöhnlichen Tartrazin durch eine rothstichigere Nuance unterscheidet. Durch Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung und überschüssigem Zinn geht die Nitrohydrazinsulfosäure in die entsprechende *Monoamidophenylhydrazinsulfosäure* über, welche sich in Gestalt ihres einsäurigen *Chlorhydrates*, $C_6H_3(HSO_3, NH_2, NH{-}NH_2).HCl.H_2O$, in in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Blättchen, abscheidet. Mit Dioxyweinsäure liefert diese Amidophenylhydrazinsulfosäure keinen Tartrazinfarbstoff. — Mit Naphtol und anderen Phenolen condensirt sich die Nitrodiazobenzolsulfosäure zu Azofarbstoffen, deren Nuance von den aus Diazobenzolsulfosäure dargestellten nur wenig abweicht. — Mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt, giebt obige o-Nitranilinsulfosäure eine *o-Phenylendiaminsulfosäure*, $C_6H_3{\equiv}[{=}(NH_2)_2, -HSO_3]$, deren Chlorhydrat sich in Gestalt feiner, farbloser, schwer löslicher Nadeln abscheidet. Dieses Salz zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser und erhält man dann die freie Säure, welche leicht an der Luft eine grünlichblaue Färbung annimmt. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt, wobei aber die für das o-Phenylendiamin charakteristische Krystallausscheidung nicht stattfindet. Mit o-Chinonen, Krokonsäure und Rhodizonsäure entstehen Azine, von denen das aus letzterer Säure erhaltene schon von Nietzki und A. Schmidt[1]) beschrieben ist. Das *Krokronsäureazin* bildet schöne, grünglänzende Nädelchen. Mit Alkalimetallen bildet die Sulfosäure Salze, von denen das *Natriumsalz* 1 Mol. Krystallwasser enthält. Mit der von Sachse[2]) durch Reduction von o - Dinitrobenzolsulfosäure erhaltenen o - Phenylendiaminsulfosäure, scheint die hier beschriebene o-Phenylendiaminsulfosäure nicht, eher scheint sie noch mit der

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1329. — [2]) JB. f. 1877, 841 f.

von Post und Hartung[1]) beschriebenen und durch Sulfoniren von o-Phenylendiamin erhaltenen Säure identisch zu sein.

E. Nölting[2]) wies nach, dafs die von W. Hentschel[3]) durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenylcarbaminsäure-Methyläther erhaltene Verbindung, $C_8H_9NSO_5$, welche Dieser zuerst als Sulfosäure des Amidobenzoësäure-Methyläthers, $C_6H_3 \equiv(-SOOCH_3, -NH_2, -SO_3H)$, und später als Sulfosäure des Phenylcarbaminsäure-Methyläthers, $C_6H_4=(-NHCOOCH_3, -SO_3H)$, aufgefasst hatte, wirklich *Phenylcarbaminsulfosäure-Methyläther* ist, u. z. weil die Verbindung sich nicht diazotiren läfst, was sie thun müfste, wenn sie Amidosulfobenzoësäuremethyläther wäre. Dagegen gelingt ihre Darstellung auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Methyläther auf Sulfanilsäure (als Natriumsalz) und ist diese Bildungsweise ganz analog der der Acetylsulfanilsäure, $C_6H_4=(-NHC_2H_3O, SO_3H)$, was für eine analoge Constitution beider Verbindungen spricht. Die Amidosulfobenzoësäure von Hentschel[4]) mufs hiernach als *Phenylcarbaminsulfosäure*, $C_6H_4 =(-NHCOOH, -SO_3H)$, aufgefafst werden. Schliefslich versuchte Er den *Phenylcarbaminsäure-Methyläther* durch Erhitzen mit dem zweifachen Gewicht an Kalk auf 260° nach der Gleichung $CO=(-OCH_3, -NHC_6H_5) + CaO = CaCO_3 + N\equiv(-C_6H_5, -CH_3, -H)$ glatt in Kohlensäure und Monomethylanilin zu spalten, was Ihm aber nicht gelang, da sich unter den Reactionsproducten Anilin, Mono- und Dimethylanilin, sowie Carbanilid nachweisen liefsen.

E. Nölting[5]) hat festgestellt, dafs der von W. Hentschel[6]) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylcarbaminsäure-Methyläther erhaltenen Verbindung $C_8H_9NSO_5$, welche Letzterer anfangs für Amidosulfobenzoësäure-Methyläther, $C_6H_3 \equiv(-COOCH_3, -NH_2, -SO_3H)$, und später[7]) für die Sulfosäure des Phenylcarbaminsäure-Methyläthers hielt, in der That die letztere Formel entspricht. Denn einmal läfst die Verbindung sich unter keinen Umständen diazotiren, was der Fall sein müfste, wenn die Verbindung das Derivat einer Amidosulfobenzoësäure wäre,

[1]) JB. f. 1880, 907 f. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 50, 621. — [3]) JB. f. 1885, 1452; f. 1886, 1300 f. — [4]) JB. f. 1884, 508. — [5]) Ber. 1888, 3154. — [6]) JB. f. 1884, 508; f. 1885, 1452. — [7]) JB. f. 1886, 1300 f.

und ferner läfst sie sich leicht aus Sulfanilsäure erhalten. Beim Behandeln von sulfanilsaurem Natron mit Methylchlorformiat erhält man nämlich das Natriumsalz der *Carbomethoxylsulfanilsäure* oder des *Sulfocarbanilsäure-Methyläthers*, C_6H_4=(–$NHCOOCH_3$, –SO_3Na), und ist diese Bildungsweise ganz analog derjenigen der Acetylsulfanilsäure, C_6H_4=(–NHC_2H_3O, –SO_3H), welche Thatsache auch für eine ähnliche Constitution der beiden Verbindungen spricht. Die *Amidosulfobenzoësäure* von Hentschel[1]) scheint demnach wahrscheinlich als *Phenylcarbaminsäuresulfosäure* (*Sulfophenylcarbaminsäure*), C_6H_4=(–NHCOOH, –SO_3H), aufgefafst werden zu müssen. Schliefslich berichtet Er noch über einen Versuch, *Monomethylanilin* durch Erhitzen von *Carbanilsäure-Methyläther* mit Kalk nach der Gleichung CO=[–OCH_3, –N=(–H, –C_6H_5)] + CaO = $CaCO_3$ + N≡(–C_6H_5, –CH_3, –H) zu erhalten. Der Versuch hat diese Erwartung nur theilweise bestätigt, da sich als Destillationsproducte Anilin, Mono- und Dimethylanilin nachweisen liefsen, während sich im Rückstand beträchtliche Mengen von Carbanilid fanden[2]).

H. Limpricht[3]) veröffentlichte Untersuchungen über *Hydrazinsulfosäuren* und *Triazoverbindungen*. W. Jaworowicz hat *m-Hydrazinbenzolsulfosäure* und *Derivate* dargestellt. Die *m-Hydrazinbenzolsulfosäure*, $C_6H_4(N_2H_{3[1]}, SO_3H_{[3]}) . 2H_2O$, entsteht beim Behandeln der Diazoverbindung der m-Amidobenzolsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure und bildet farblose, rhombische Tafeln oder weifse Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 200° sich noch nicht zersetzen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. In der Wärme entwickelt die Säure mit Eisenchlorid allen Stickstoff und reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und werden aus der concentrirten Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Das Natriumsalz vereinigt sich mit Benzaldehyd zu der Verbindung C_6H_4=(–SO_3Na, –N_2H=CH–C_6H_5) . $2H_2O$, welche in weifsen, regel-

---

[1]) JB. f. 1884, 508. — [2]) Die Identität dieser und der vorigen Abhandlung wurde leider zu spät (erst beim Druck) erkannt (*F.*). — [3]) Ber. 1888, 3409.

mäſsigen, in heiſsem Wasser leicht, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen Tafeln krystallisirt. Beim Behandeln mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die m-Hydrazinbenzolsulfosäure in *m-Triazobenzolsulfosäure*, $C_6H_4=(-N_3, -SO_3H)$, übergeführt, welche feine, etwas gelblich gefärbte Krystalle bildet, die sauer reagiren, sich in Wasser leicht lösen und beim Erwärmen der Lösung sich unter Stickstoffentwickelung zersetzen. Beim Erwärmen der Säure mit Alkalien tritt ebenfalls Zersetzung ein. Wird bei der Darstellung der Diazobenzolsulfosäure nicht lange genug salpetrige Säure eingeleitet, und die sich abscheidende Krystallmasse mit Wasser gekocht, so geht sie unter starker Stickstoffentwickelung in Lösung, aus der sich dann m-Amidobenzolsulfosäure abscheidet. Eine Nitrosoverbindung von der Formel $C_6H_4=[-SO_3H, -N(NO)NH_2]$ konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, jedenfalls ist sie sehr wenig beständig und zersetzt sich nach der Gleichung $C_6H_4=[-SO_3H, -N(NO)NH_2] = C_6H_4=(-SO_3H, -N_3) + H_2O$ sofort in die Triazobenzolsulfosäure. *m-Hydrazinbenzoldisulfosäure*, $C_6H_3(N_2H_3, SO_3H, SO_3H)$, entsteht aus der m-Hydrazinbenzolsulfosäure mittelst Schwefelsäurechlorhydrin in feinen, seideglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, welche mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung die Hydrazinreaction geben. Die m-Hydrazinbenzoldisulfosäure entsteht ebenfalls u. z. leichter aus der m-Amidobenzolsulfosäure, welche durch Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin in die Disulfosäure, diese in die Diazosäure und letztere mittelst Zinnchlorür und Salzsäure in die m-Hydrazinbenzoldisulfosäure übergeführt wird. Ihr neutrales *Baryumsalz*, $C_6H_3\equiv[=(SO_3)_2Ba, -N_2H_3]$, bildet röthliche Warzen, das *saure Baryumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-N_2H_3, -SO_3H, -SO_3)]_2Ba$, dicke, weiſse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — *p-Hydrazinbenzoldisulfosäure* wurde in analoger Weise, wie die m-Säure, aus der aus Sulfanilsäure mittelst Schwefelsäurechlorhydrin erhaltenen p-Amidobenzoldisulfosäure dargestellt. Sie bildet dünne, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 120° sich zersetzende Blättchen. Ihr *neutrales Baryumsalz*, $C_6H_5\equiv[=(SO_3)_2Ba, -N_2H_3]$, ist ein gelblicher, sich leicht zersetzender, krystallinischer

Niederschlag; das *saure Baryumsalz* bildet weifse, rhombische Tafeln. Versuche, Verbindungen der beiden Hydrazindisulfosäuren mit Aldehyden darzustellen, blieben resultatlos, da sofort Zersetzung eintrat. — E. Raab stellte noch einige Derivate der von Ihm schon beschriebenen *Hydrazinnitrobenzolsulfosäure*[1]), $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[3]}, SO_3H_{[6]})$, dar. *Triazonitrobenzolsulfosaures Kalium*, $C_6H_3(N_3, NO_2, SO_3K)$, durch Behandeln der Hydrazinnitrobenzolsulfosäure mit Kaliumnitrit erhalten, bildet schöne, hellbraune, glänzende, beim Erhitzen auf 130° lebhaft verpuffende, in heifsem Wasser ohne Zersetzung leicht lösliche Blättchen, welche mit Eisenchlorid kein Stickgas entwickeln, Fehling'sche Lösung nicht reduciren, und durch die Liebermann'sche Reaction keinen Nitrosokörper anzeigen. Das Salz erleidet Zersetzung beim Kochen mit Kalilauge, ist dagegen nicht sehr concentrirten Säuren gegenüber beständig. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht daraus ein sehr unbeständiger Körper, der schon in der Kälte mit Eisenchlorid Stickstoff entwickelt. *Diazotriazobenzolsulfosäure* bildet sich beim Behandeln von salzsaurer Hydrazinamidobenzolsulfosäure in alkoholischer Lösung mit gasförmiger salpetriger Säure. Sie ist in hohem Grade explosiv, zersetzt sich mit Wasser unter Gasentwickelung, wird von Alkohol nicht verändert, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, und giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction. Mit Zinnchlorür giebt diese Diazoverbindung eine äufserst leicht zersetzliche Hydrazinverbindung. — M. Neumann hat die von Griefs[2]) entdeckte, und später auch von Fischer[3]) beobachtete Bildungsweise der Triazoverbindungen zur Darstellung einiger Triazoverbindungen benutzt. *m-Triazobenzolsulfosäure*, $C_6H_4{=}(-N_3, -SO_3H)$, die Jaworowicz aus m-Hydrazinbenzolsulfosäure mit salpetriger Säure (siehe oben) erhalten, wurde durch Einwirkung von m-Hydrazinbenzolsulfosäure auf m-Diazobenzolsulfosäure dargestellt. Sie bildet zerfliefsliche, weifse Nadeln, welche mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden können, mit Salzsäure

---

[1]) JB. f. 1885, 1090. — [2]) JB. f. 1876, 717; f. 1887, 1067. — [3]) JB. f. 1877, 494 ff.

erhitzt, Stickgas entwickeln und von Zink in essigsaurer Lösung in m-Amidobenzolsulfosäure verwandelt werden. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4=(-N_3, -SO_3)]_2Ba$, bildet feine, weifse, bei 130° verpuffende Nadeln. *p-Triazo-o-toluolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, SO_3H_{[3]}, N_{3[4]})$, durch Vereinigung der Hydrazin- und Diazoverbindung erhalten, krystallisirt in weifsen, zerfliefslichen Nadeln und bildet ein in weifsen Nadeln krystallisirendes *Baryumsalz*, $[C_7H_6=(-N_3, -SO_3)]_2Ba . 3H_2O$. Die *o-Triazo-p-toluolsulfosäure* wird analog dargestellt und gleicht in ihren Eigenschaften der vorigen Verbindung. — Ferner wurde die Einwirkung von m-Diazobenzolsulfosäure auf Hydrazindibrombenzolsulfosäure untersucht. Dibromamidobenzolsulfosäure, $C_6H_2(SO_3H_{[1]}, NH_{2[3]}, Br_{[4]}, Br_{[6]})$, wurde durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure in die *Diazoverbindung*, $C_6H_2Br_2=(-SO_3-, -N=)N$, übergeführt, welche kleine, goldgelbe, glänzende, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende und beim Erhitzen verpuffende Krystalle bildet. Diese giebt beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure die *Hydrazindibrombenzoldisulfosäure*, $C_6H_2Br_2=(-SO_3H, -N_2H_3)$, welche mit m-Diazobenzolsulfosäure eine in kleinen Nadeln krystallisirende *Triazodibrombenzolsulfosäure* liefert, deren *Baryumsalz*, $(C_6H_2Br_2=[-SO_3, -N_3])_2Ba$, schöne, glänzende, blafsrothe, breite, in Wasser schwer lösliche, beim Erhitzen verpuffende Blättchen bildet. Die gleiche Triazodibrombenzolsulfosäure entsteht auch bei der Einwirkung von Diazodibrombenzolsulfosäure auf m-Hydrazinbenzolsulfosäure.

m-Hydrazobenzoldisulfosäure, $C_6H_4=(-SO_3H, -NH)(NH-, SO_3H-)=C_6H_4$, schon von Brunnemann[1]), Balentine[2]) und Hoth[3]) früher erhalten, wurde durch Behandlung von m-Nitrobenzolsulfosäure mit Natronlauge und Zinkstaub dargestellt sowie mit Natriumnitrit und Salzsäure in die *Diazoverbindung* übergeführt, für welche Balentine die Formel $C_6H_3\equiv(-OH, -SO_3-N-NH-)(-NH-N-SO_3-, OH-)\equiv C_6H_3$ aufgestellt hat. Dieselbe liefert beim Erhitzen mit Alkohol ein in hellgelben, tafelförmigen Blättchen krystallisirendes Zersetzungsproduct. Durch Behandeln

---

[1]) JB. f. 1880, 909. — [2]) JB. f. 1880, 908. — [3]) JB. f. 1885, 1090.

mit Zinnchlorür und Salzsäure wird die Diazoverbindung in die *Hydrazinverbindung*, $C_6H_3\equiv(-OH, -SO_3H, -NH-N-NH_2)(NH-, SO_3H-, OH-)\equiv C_6H_3$, übergeführt, welche mikroskopische, schöne, glänzende, rhombische, in Alkalien lösliche, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol unlösliche, beim Erhitzen verpuffende, mit Eisenchlorid Stickstoff entwickelnde, Fehling'sche Lösung reducirende Zwillingskrystalle bildet. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-OH, -SO_3, NH-N-NH_2)(NH-, SO_3-, OH-)\equiv C_6H_3]Ba.2H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden, gelblichen Nadeln. Mit Bromwasser behandelt, giebt die Hydrazinsäure die in glänzenden, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung $[C_6H_3\equiv(-OH, -SO_3 -N-NH-)(-NH-N-SO_3-, OH-)\equiv C_6H_3].HBr$. Bei der Einwirkung der Hydrazinverbindung auf die Diazoverbindung wurde nicht *Hydrazophenoldisulfosäure*, sondern *Hydrazobenzoldisulfosäure* erhalten und daneben das *Baryumsalz der Triazosäure*, $[C_6H_3\equiv(-OH, -SO_3, -NH-N-N)(N-N-NH-, -SO_3, OH-)\equiv C_6H_3]Ba.3H_2O$, welches in gelblich gefärbten, beim Erhitzen verpuffenden Täfelchen krystallisirt. Die gleichen Producte werden bei der Einwirkung von *m-Hydrazinbenzolsulfosäure* auf die *Diazohydrazophenoldisulfosäure* gewonnen.

Fr. Kehrmann[1]) berichtete über im Verein mit U. A. Jackson angestellte Versuche zur Darstellung von *Jodphenolsulfosäuren*. Sie erhielten durch Einwirkung von 1 Atom Jod in Gestalt einer gemischten Lösung der berechneten Mengen von Jodkalium und jodsaurem Kali auf eine Lösung von 1 Mol. p-phenolsulfosaurem Kali in überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine in mehreren Centimeter langen, stark lichtbrechenden, dünnen Prismen krystallisirende Verbindung, welche nach Darstellung und Eigenschaften identisch ist mit dem von E. Ostermayer dargestellten, und von der Firma Trommsdorf in Erfurt zum Patent angemeldeten *Sozojodol I*, welches nach Angaben von Lassar[2]) eine schwer lösliche *Mono-*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 9. — [2]) Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden, Nr. 8, S. 341 bis 342.

jod-p-phenolsulfosäure von der Formel $C_6H_3(J, OH, SO_2-OH)$ sein und 42 Proc. Jod enthalten soll. Die in Rede stehende Verbindung ist jedoch das *primäre Kaliumsalz* einer *Dijodphenolsulfosäure* von der Formel $C_6J_2H_3KSO_4 . 2H_2O$. Das Salz schmilzt noch nicht bei 270° und beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Aus heifs gesättigter Lösung krystallisirt es in prachtvollen, langen Nadeln, beim langsamen Verdunsten erhält man kurze, dicke Prismen. Die wässerige Lösung kann längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung gekocht werden. Das *secundäre Kaliumsalz*, $C_6H_2K_2J_2SO_4$, wird durch Lösen des sauren Salzes in heifsem Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat oder Kali erhalten und krystallisirt in scheinbar quadratischen Formen ohne Krystallwasser. Läfst man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man wasserhaltige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle. Das *primäre Baryumsalz*, $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba . 3H_2O$, wird durch Versetzen des entsprechenden Kaliumsalzes mit überschüssigem Chlorbaryum in weifsen, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Das *primäre Kupfersalz* bildet weifslichgrüne, lange, monokline Prismen und ist mit brauner Farbe leicht löslich in Wasser. Das *primäre Silbersalz* zeigt einen feinpulverigen, fast unlöslichen, lichtbeständigen, weifsen Niederschlag. Die freie *Dijodphenolsulfosäure*, $C_6H_4J_2SO_4$, wird durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten; sie krystallisirt in wohl ausgebildeten, grofsen, monosymmetrischen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und an feuchter Luft bald zerfliefsen. Beim langsamen Erhitzen auf 100° werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig und schmelzen dann bei 120°; bei 190° tritt Zersetzung unter Jodabscheidung ein. Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch starke Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure zum Theil krystallinisch ausgeschieden. Beim Eindampfen und Kochen, namentlich einer freie Mineralsäure enthaltenden Lösung tritt starke Zersetzung unter Braunfärbung und Jodabscheidung ein. Die beiden Jodatome befinden sich in dieser Verbindung wahrscheinlich zu einander in der Metastellung und dem Hydroxyl benachbart.

E. Ostermayer[1]) machte gegenüber obigen Untersuchungen von Fr. Kehrmann[2]) Prioritätsansprüche geltend, wobei Er zugab, dafs Seine Untersuchungen mit denen von Fr. Kehrmann im Allgemeinen übereinstimmen. Er räumt ein, dafs das von Ihm dargestellte *schwer lösliche Sozojodol* das *saure Kaliumsalz* einer *Dijod-p-phenolsulfosäure* ist, welches nach Ihm aber kein Krystallwasser enthält. Das gleichzeitig von Ihm dargestellte *leicht lösliche Sozojodol* ist das entsprechende *saure Natriumsalz* von der Formel $C_6H_2J_2(OH)SO_3Na.2H_2O$. Das *neutrale Kaliumsalz* bildet aufserordentlich leicht lösliche, schwere Krystalle, und zersetzt sich in concentrirter Lösung beim Ueberschufs von kohlensaurem Alkali unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Das *saure Zinksalz*, $[C_6H_2J_2(OH)SO_3]_2Zn.6H_2O$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Besonders schön krystallisiren auch das *saure Ammonsalz*, *Bleisalz* und *Quecksilbersalz*. Die freie *Säure* ist aufserordentlich leicht löslich und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen, langen, dicken Nadeln. Bei der Jodirung der Phenolsulfosäure entsteht aufser der Dijodphenolsulfosäure noch eine andere jodirte Phenolsulfosäure, deren *Kaliumsalz* aus heifsem Wasser in dicken, farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten wird. Wahrscheinlich liegt hier das *Kaliumsalz* einer *Monojodphenolsulfosäure*, $C_6H_3J(OH)SO_3K$, vor. Während das Kaliumsalz der Dijodphenolsulfosäure mit Chlorbaryum und Silbernitrat ein schwer lösliches Baryum- und ebenso Silbersalz giebt, bildet dieses damit ein leicht lösliches Baryumsalz und ebenso ein leicht lösliches, in schönen, farblosen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. — In einer Erwiderung hierauf wahrt Fr. Kehrmann[3]) sich das Recht des wissenschaftlichen Weiterarbeitens mit diesen von Ihm ganz unabhängig von E. Ostermayer dargestellten Verbindungen.

F. Kehrmann[4]) veröffentlichte dann weitere Mittheilungen Seiner in Gemeinschaft mit U. A. Jackson unternommenen Untersuchungen über *Jodphenolsulfosäuren*. Die wie schon angegeben,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 213. — [2]) Dieser JB., S. 2157 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 37, 359. — [4]) Daselbst, S. 334 bis 342, 472.

als Hauptproduct bei der Jodirung von p-Phenolsulfosäure entstehende und in grofsen, monoklinen Säulen krystallisirende *Dijodphenolsulfosäure*, $C_6H_2(OH)J_2SO_3H.3H_2O$, ist von v. Kraatz krystallographisch untersucht. Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,9155:1:2,3418$, der Winkel $\beta = 94^0 12'$. Beobachtete Formen: (100) $\infty P\infty$, (001) $0P$, $(10\bar{1}) + P\infty$, (110) ∞P. Der oben aus-, unten einspringende Winkel der Flächen (001) beträgt $8^0 24'$. Gemessene Winkel: $(100):(001) = 85^0 52'$, $(100):(110) = 62^0 22'$, $(100):10\bar{1}) = 40^0 57'$, $(110):(001) = 88^0 3'$, $(110):(10\bar{1}) = 69^0 18'$. Zwillinge kommen vor nach (100), die Spaltbarkeit erfolgt nach (100). Die Constitution der Dijodphenolsulfosäure, $C_6H_2(J_{[3]}, (OH)_{[4]}, J_{[5]}, SO_3H_{[1]})$, wurde durch Ueberführung derselben in Pikrinsäure, sowie in *m-Dijodchinon* und *m-Dijodhydrochinon* festgestellt. Wird das primäre Kaliumsalz der Dijodphenolsulfosäure oder diese selbst in kalte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 eingetragen, so scheidet sich sofort Jod krystallinisch ab, welches abfiltrirt wird. Die Lösung sondert nach kurzem Kochen und Vermischen mit dem mehrfachen Volum Wasser hellgelbe, glänzende Blättchen von Pikrinsäure ab, welche durch ihren Schmelzpunkt (121^0), sowie durch Ueberführung in Isopurpursäure und in Diamidochinonimidchlorhydrat als solche identificirt wurde. Wird die vom Jod abfiltrirte Lösung nicht gekocht, sondern nach dem Verdünnen mit Kaliumcarbonat neutralisirt, so entsteht der Hauptsache nach ein leicht lösliches, rothgelbes, wahrscheinlich einer Dinitrophenolsulfosäure angehöriges Kaliumsalz. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde die Dijodphenolsulfosäure in *m-Dijodchinon* übergeführt, welches, in rothgelben, bei 179 bis 180^0 schmelzenden Blättchen krystallisirend, sich als identisch erwies mit dem von R. Seifert[1]) aus Dijod-p-nitrophenol resp. Dijod-p-amidophenol dargestellten Dijodchinon. Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung ging es in m-Dijodhydrochinon über, welches übereinstimmend mit den Angaben von R. Seifert[1]) in farblosen, langen, glän-

---

[1]) JB. f. 1883, 1006.

zenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. — Bei der Einwirkung von Jod und Jodsäure auf o-Kresol-p-sulfosäure wurde neben etwas Monojodtoluchinon vorzugsweise das primäre Kaliumsalz einer o-Jod-o-kresol-p-sulfosäure, $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_{3[2]}, SO_3H_{[4]}, J_{[6]})$, erhalten, deren Structur durch Ueberführung in *Dinitro-o-kresol* und in *m-Jodtoluchinon* klargestellt wurde. Die *o-Jod-o-kresol-p-sulfosäure*, welche am besten durch Zersetzen des Baryumsalzes rein erhalten wird, krystallisirt in grofsen, blätterigen, farblosen, nicht besonders gut ausgebildeten Krystallen, welche bei 80° im Krystallwasser schmelzen und bei 155° sich unter Jodabscheidung zersetzen. Das *primäre Kaliumsalz*, $C_6H_2(OH, CH_3, SO_3K, J).3H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, haarfeinen Nadeln, welche beim Stehen in der erkalteten Lösung sich allmählich in kürzere Tafeln verwandeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(OH, CH_3, J, SO_3]_2Ba.4H_2O$, krystallisirt mit 4 Mol. Wasser. Die primären Salze der Säure sind sämmtlich leichter löslich als die entsprechenden Salze der Dijodphenolsulfosäure und krystallisiren gut. Durch Behandeln mit starker Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 wird das Kaliumsalz der Säure in bei 85 bis 86° schmelzendes *Dinitro-o-kresol* übergeführt und bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Jodkresolsulfosäure prachtvoll glänzende, lange, etwas biegsame, goldrothe, bei 115° schmelzende Nadeln von *m-Jodtoluchinon.* Neben dem Kaliumsalz der o-Jod-o-kresol-p-sulfosäure wurde beim Jodiren der o-Kresol-p-sulfosäure in geringer Menge ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in glänzenden Blättchen und Schuppen krystallisirendes *Kaliumsalz* von der Formel $C_6H_2(CH_3, OH, J, SO_3K)$ erhalten, welches sich von dem Salz der o-Jod-o-kresolsulfosäure in Aussehen und Eigenschaften scharf unterschied. Dasselbe liefert bei der Oxydation mit Chromsäure kein Jodtoluchinon, sondern es spaltet dabei unter totaler Zersetzung der Substanz Jod ab. Dagegen giebt es bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls das bei 85 bis 86° schmelzende Dinitro-o-kresol, dessen Bildung zurückzuführen ist auf die bei der Sulfonirung des o-Kresols in der Kälte neben der o-Kresol-p-sulfosäure entstehende, schon

von A. Hantke[1]) beobachtete isomere Kresolsulfosäure. Ganz reines, von diesen Isomeren freies Kaliumsalz der o-Kresol-p-sulfosäure liefert keine Spur dieses zweiten Productes, sondern lediglich o-jod-o-kresol-p-sulfosaures Salz. — Thymol giebt beim Sulfoniren mit englischer Schwefelsäure und Jodiren der erhaltenen Sulfosäure eine *Monojodthymolsulfosäure*, welche durch Chromsäure in bei 58° schmelzendes *Monojodthymochinon* übergeführt wird.

F. Ulzer[2]) hat die Versuche von H. Fischer[3]) über die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf *resorcindisulfosaures Kalium* wiederholt und nachgewiesen, dafs das hierbei entstehende Product *nitrosoresorcindisulfosaures Kalium* ist. Eine Lösung von 100 g resorcindisulfosaurem Kali in 400 ccm Wasser wurde mit 15 ccm Eisessig angesäuert und dazu unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 g Kaliumnitrit in 50 ccm Wasser getröpfelt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit mit Eiswasser schieden sich violette Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als *mononitrosoresorcindisulfosaures Kalium*, $C_6H[(SO_3K)_2, OH, OK, NO]$, erwiesen. Das Salz ist in heifsem Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, verpufft beim Erhitzen und giebt mit den meisten schweren Metallsalzen Niederschläge. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wurde die Nitroso- in die Nitroverbindung übergeführt. 50 g nitrosoresorcindisulfosaures Kali wurden in 1 Liter Wasser gelöst und nach Zusatz von 100 ccm zehnprocentiger Kalilauge mit einem Liter einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht, das freie Alkali sodann mit Schwefelsäure neutralisirt. Beim Erkalten schied sich das *mononitroresorcindisulfosaure Kalium*, $C_6H(SO_3K)_2(OH)_2NO_2$, in schönen, goldgelben, säulenförmigen Krystallen ab. Statt des Wasserstoffsuperoxyds kann auch eine zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung verwendet werden. Die wässerige Lösung des nitroresorcindisulfosauren Kali's wird durch Eisenchlorid dunkelblutroth gefärbt.

---

[1]) JB. f. 1887, 1882. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 1127. — [3]) JB. f. 1881, 876.

Beim vorsichtigen Erwärmen des Salzes mit rauchender Salpetersäure löst es sich unter starker Gasentwickelung und die Lösung scheidet danach beim Eingiefsen in Wasser feine, nadelförmige, bei 75,5° schmelzende Krystalle ab, welche sich als identisch mit *Styphninsäure* erwiesen. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird das nitroresorcindisulfosaure Kali in *amidoresorcindisulfosaures Kali*, $C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3K)NH_2$, übergeführt, welches in feinen, seideförmigen Nadeln krystallisirt. Die freie *Monoamidoresorcindisulfosäure* krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser in schönen, seideglänzenden Nadeln, welche sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 240° zersetzen. Von den von Hazura dargestellten Amidoresorcinsulfosäuren [1]) unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit in Wasser und durch die Krystallform. Beim Behandeln einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von amidoresorcindisulfosaurem Kali mit der äquivalenten Menge von Kaliumnitrit in wässeriger Lösung wurde eine in orangefarbigen Krystallen sich absetzende Verbindung erhalten, die wahrscheinlich zu den Azofarbstoffen zu zählen ist.

C. Fahlberg und R. List [2]) untersuchten die Oxydation des *o-Toluolsulfamids* in alkalischer, neutraler und saurer Lösung. Bei der Oxydation des o-Toluolsulfamids in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht die von Noyes [3]) schon durch Oxydation des o-Toluolsulfamids mit Ferricyankalium erhaltene *o-Sulfaminbenzoësäure*. Bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat bildet sich *Benzoësäuresulfinid* und daneben *o-Sulfobenzoësäure*, wie schon Fahlberg und Remsen [4]) constatirten. Letztere ist aber kein directes Product der Oxydation, sondern dieselbe verläuft derart, dafs o-Toluolsulfamid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoësäuresulfinid liefert, und in dem Mafse, als bei der Zersetzung des Permanganats freies Alkali entsteht, sich o-Sulfaminbenzoësäure bildet. Beim Ausfällen des Sulfinids aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und Eindampfen des salz-

---

[1]) JB. f. 1883, 1253. — [2]) Ber. 1888, 242. — [3]) JB. f. 1887, 1884 f. — [4]) JB. f. 1879, 754 f.; f. 1880, 924.

sauren Filtrates geht die o-Sulfaminbenzoësäure unter Entbindung von Ammoniak gemäſs der Gleichung $C_6H_4{=}(-COOH, -SO_2NH_2).HCl + H_2O = C_6H_4{=}(-COOH, -SO_2OH) + NH_4Cl$ in o-Sulfobenzoësäure über, welche also nur ein secundäres Product ist. Bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung wurde *o-Sulfobenzoësäure* und Kaliumnitrat erhalten. Der verschiedene Verlauf der Oxydation des o-Toluolsulfamids mittelst Kaliumpermanganat, je nachdem dieselbe in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung vorgenommen wird, führt zu dem Schluſse, daſs das Benzoësäuresulfinid, welches bei der Oxydation in neutraler Lösung entsteht, in allen Fällen das primäre Product ist, die o-Sulfaminbenzoësäure und die o-Sulfobenzoësäure sich hingegen erst in zweiter Linie bilden, je nachdem das oxydirende Medium alkalisch oder sauer ist. Hiernach müſste das Benzoësäuresulfinid bei Gegenwart von freier Säure in o-Sulfobenzoësäure, und von freiem Alkali in o-Sulfaminbenzoësäure übergehen. Der Versuch hat die erstere Annahme schon erwiesen (siehe oben) und auch die letztere bestätigt. Beim Verdampfen einer Lösung mit Kali liefert das o-Benzoësäuresulfinid in der That o-Sulfaminbenzoësäure. Beide hier erwähnten Methoden zur Darstellung von o-Sulfamincarbonsäuren dienten schlieſslich zur Darstellung von *o-p-Disulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3{\equiv}(-COOH_{[1]}, -SO_2NH_{2[2]}, -SO_2NH_{2[4]})$, einerseits aus dem o-p-Toluoldisulfamid und andererseits aus dem Sulfaminbenzoësäuresulfinid. Die *o-p-Disulfaminbenzoësäure* ist in Wasser und Alkohol äuſserst leicht, in Aether schwer löslich, schmeckt säuerlich, schmilzt bei 182 bis 183°, und zersetzt sich bei 250 bis 260°. Eine Ueberführung der freien Säure sowie ihrer Salze in das Sulfaminbenzoësäuresulfinid resp. in die Salze desselben gelang nicht. Von den Salzen der o-p-Disulfaminbenzoësäure, welche alle vorzüglich krystallisiren, sind die Salze der Alkalien und alkalischen Erden leicht, die der Schwermetalle schwer löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_7S_2N_2O_6)_2Ba.5H_2O$, bildet groſse, wasserhelle, monokline Prismen; das *Kupfersalz*, $(C_7H_7S_2N_2O_6)_2Cu.2H_2O$, hellblaue, seideglänzende Nadeln; das *Silbersalz*, $C_7H_7AgS_2N_2O_6$, weiſse, ziemlich lichtempfindliche Nadeln. Der durch Einleiten

von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte *Aethyläther* schmolz bei 198 bis 200° und erwies sich als vollkommen identisch mit dem direct aus dem Disulfaminsäuresulfinid[1]) erhaltenen. Zur Unterscheidung wurden die entsprechenden Salze des *Disulfaminsäuresulfinids* dargestellt, welche alle ziemlich undeutlich krystallisiren. Das *Baryumsalz*, $[(C_7H_5S_2N_2O_5)_2Ba]_2.7H_2O$, bildet warzenförmig gruppirte Nadeln; das *Kupfersalz*, $(C_7H_5S_2N_2O_5)_2Cu.4H_2O$, mikroskopisch kleine, blaue Nädelchen; das *Silbersalz*, $C_7H_5AgS_2N_2O_5$, ist ziemlich undeutlich krystallinisch. Während die p- und m-Sulfamide nur ein Oxydationsproduct liefern, entstehen hiernach bei der Oxydation der o-Sulfamide der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei verschiedene Producte, je nachdem dieselbe in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung vor sich geht. Das ursprüngliche Reactionsproduct bei den o-Sulfamiden ist das Sulfinid, welches bei der Oxydation in alkalischer Lösung in die entsprechende Sulfamincarbonsäure, bei der Oxydation in saurer Lösung in die entsprechende Sulfocarbonsäure übergeht.

T. H. Norton und A. H. Otten[2]) stellten *Aminsalze* der *p-Toluolsulfosäure* dar. Die hierzu verwendete p-Toluolsulfosäure wurde nach dem Vorgang von Chrustschoff[3]) dargestellt und die besten Resultate durch Anwendung gleicher Gewichtstheile Toluol und Schwefelsäure erzielt. Die erhaltene Säure wurde in gleicher Weise wie die Benzolsulfosäure (siehe oben) durch Umwandlung in das Baryumsalz und Zersetzen desselben mit Schwefelsäure gereinigt. Der Schmelzpunkt der *p-Toluolsulfosäure* wurde zu 92° festgestellt. Die Bestimmung des Schwefels in den im Folgenden beschriebenen Verbindungen geschah, wie bei den Aminsalzen der Benzolsulfosäure, nach der Pearson'schen Methode (siehe oben). *p-Toluolsulfosaures Monomethylamin*, $C_7H_7-SO_3H.NH_2CH_3$, wurde durch Einwirkung einer 33 procentigen wässerigen Methylaminlösung auf eine wässerige Lösung von p-Toluolsulfosäure in schwach roth gefärbten, perlmutterglänzenden, wasserfreien, bei 125° schmelzenden, sehr zerfliefslichen

---

[1]) JB. f. 1887, 1877 ff. — [2]) Am. Chem. J. 10, 140. — [3]) JB. f. 1874, 680.

Rosetten erhalten, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in 10 Thln. Alkohol, in 1½ Thln. Wasser von 23° und in weniger als 1 Thl. Wasser von 100° löslich sind. *p-Toluolsulfosaures Dimethylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.NH(CH_3)_2$, analog dargestellt, bildet eine weifse, faserige, sehr zerfliefsliche, wasserfreie, bei 78° schmelzende Krystallmasse, welche in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in 2 Thln. Alkohol und in 1 Thl. Wasser von 23° löslich ist. *p-Toluolsulfosaures Trimethylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.N(CH_3)_3$, krystallisirt in schwach grün gefärbten, wasserfreien, bei 92° schmelzenden, sehr zerfliefslichen, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in 4,3 Thln. Alkohol und in 3,7 Thln. Wasser löslichen Rosetten. *p-Toluolsulfosaures Monoäthylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.NH_2C_2H_5$, wurde als weifse, strahlige, wasserfreie, sehr zerfliefsliche, bei 111° schmelzende, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in 7,7 Thln. Alkohol, in ½ Thl. Wasser von 100° und in nicht ganz 1 Thl. Wasser von 23° lösliche Krystallmasse erhalten. *p-Toluolsulfosaures Diäthylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.NH(C_2H_5)_2$, krystallisirt in weifsen, wasserfreien, sehr zerfliefslichen, bei 88° schmelzenden, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in 3,7 Thln. Alkohol und in 1 Thl. Wasser von 23° löslichen Rosetten oder Warzen. *p-Toluolsulfosaures Triäthylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.N(C_2H_5)_3$, bildet eine sehr zerfliefsliche, wasserfreie, bei 65° schmelzende, faserige, weifse, beim Erhitzen auf 110° sich grünfärbende, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in 2 Thln. Alkohol, und in 0,6 Thln. Wasser von 22° lösliche Krystallmasse. *p-Toluolsulfosaures Anilin*, $C_7H_7{-}SO_3H.NH_2C_6H_5$, wurde durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Sulfosäure mit Anilin dargestellt und in Form von langen, weifsen, glänzenden, beim Erhitzen auf 110° Perlmutterglanz annehmenden, wasserfreien, sauer reagirenden, bei 223° schmelzenden, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in 5,2 Thln. Alkohol, 2 Thln. Wasser von 100° und 8 Thln. Wasser von 23° löslichen Nadeln erhalten. *p-Toluolsulfosaures Diphenylamin*, $C_7H_7{-}SO_3H.NH(C_6H_5)_2$, entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Sulfosäure mit Diphenylamin, es bildet feine, grünlichgrau gefärbte, wasserfreie, bei 64°

schmelzende, bei 225° tiefgrüne Farbe annehmende, bei 255° sich zersetzende, in Schwefelkohlenstoff und Benzol unlösliche, in $2^1/_2$ Thln. Alkohol und 31 Thln. Aether lösliche Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden. *p-Toluolsulfosaures o-Toluidin*, $C_7H_7-SO_3H.NH_2C_7H_7$, bildet sich beim Mischen einer alkoholischen Lösung der Sulfosäure mit o-Toluidin; es krystallisirt in langen, zart purpurn gefärbten, wasserfreien, bei 180° schmelzenden Prismen. *p-Toluolsulfosaures α-Naphtylamin*, $C_7H_7-SO_3H.NH_2C_{10}H_7$, wurde durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Sulfosäure mit α-Naphtylamin dargestellt; es bildet wasserfreie, nadelähnliche, graulich gefärbte, beim Erhitzen sich purpurn färbende, bei 239° schmelzende, in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlösliche, in 20 Thln. Alkohol lösliche Prismen. — Aus p-Toluolsulfosäure und Dimethylanilin konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden.

R. Otto und Engelhardt[1]) berichteten über einige Reactionen des *Methylenchlorphenylsulfons*, $CH_2ClSO_2C_6H_5$. Dasselbe läfst sich am leichtesten durch Erhitzen äquimolecularer Mengen von dichloracetsaurem Natrium und benzolsulfosaurem Natrium in wässeriger Lösung darstellen: $2\,CHCl_2COONa + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O = 2\,CH_2ClSO_2C_6H_5 + 2\,NaCl + Na_2CO_3 + CO_2$. Es krystallisirt aus Alkohol in bei 52° schmelzenden Blättchen. Durch nascirenden Wasserstoff in alkoholisch- alkalischer Lösung wird es unter Bildung von Chlornatrium in benzolsulfinsaures Natrium und ein nicht isolirtes, gasförmiges Reactionsproduct (wahrscheinlich Aethylen oder Dimethyl) übergeführt. In saurer Lösung läfst es sich durch nascenten Wasserstoff glatt in Methylphenylsulfon verwandeln. Versuche, das Methylenchlorphenylsulfon im Sinne der Gleichung $2\,CH_2ClSO_2C_6H_5 + Na_2 = H_5C_6SO_2CH_2-CH_2SO_2C_6H_5 + 2\,NaCl$ durch Natrium oder Natriumamalgam in Benzol zu *Aethylendiphenylsulfon* zu condensiren, waren ohne Erfolg.

J. V. Janovsky[2]) hat die Reactionen der direct aus dem *p-Toluidin* und *o-Toluidin* erhaltenen *Sulfosäuren* unter einander verglichen und tabellarisch zusammengestellt:

---

[1]) Ber. 1888, 658. — [2]) Daselbst, S. 1802 und 2188.

Reagens	p-Toluidin		o-Toluidin
	o-Sulfosäure 1.2.4	m-Sulfosäure 1.3.4	m-Sulfosäure 1.2.5
Fe_2Cl_6	kalt ungeändert, warm blaustichiges Bordeaux	weingelb, rothgelbstichig	grüngelb, oliv, schwarzviolett
$K_2Cr_2O_4 + SO_4H_2$	roth	roth	oliv, dann braunviolett
Bromwasser	ungeändert	weifse Fällung	keine Fällung, färbt blassviolett
$AgNO_3$	reducirt zu einem hellen Spiegel	reducirt zu einem dunklen Spiegel	reducirt nicht
$AuCl_3$	glänzende Goldflimmer, Flüssigkeit roth	glänzende Goldflimmer, Flüssigkeit roth	Goldflimmer, färbt sich oliv
PbO_2	gelbroth	weinroth	rosa, dann violettblau-grün (Chromgrün)

Die im Original nur in der Kürze mitgetheilten Resultate der von V. v. Zepharovich unternommenen krystallographischen Untersuchungen dieser Säuren sind von Diesem selbst ausführlicher veröffentlicht (folgende Abhandlung).

V. v. Zepharovich[1]) hat die von Janovsky[2]) dargestellten *Toluidinsulfosäuren* krystallographisch untersucht. Die *o-Toluidin-m-sulfosäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, SO_3H_{[5]})$, krystallisirt in lichtgelbbraunen, dicken, dem asymmetrischen System angehörenden Täfelchen. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (110) $\infty P'$, ($1\bar{1}0$) $\infty' P$, ($1\bar{1}1$) $'P$; gemessene Winkel: (001) : ($1\bar{1}0$) = 85° 45½′, (001):(110) = 85° 55½′, (110):($1\bar{1}0$) = 82° 59¾′, ($1\bar{1}1$):(001) = 41° 55′, ($1\bar{1}1$) : ($1\bar{1}0$) = 43° 42′. Die Krystalle sind spaltbar nach (001) $0P$ und ($1\bar{1}0$) $\infty' P$. Die *p-Toluidin-o-sulfosäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, SO_3H_{[2]}, NH_{2[4]})$, bildet schmutzigviolette bis braune, stark glänzende, nach c verkürzte oder gestreckte, dem monosymmetrischen System angehörige Täfelchen oder Säulchen mit schwach gewölbten oder verzogenen Flächen, deren Axenverhältnifs $a:b:c$ = 1,24 : 1 : 2,22 und deren Winkel β = 83° 1′ beträgt. Die Krystalle sind Combinationen von (001) $0P$ und (110) ∞P, an denen selten sehr

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 219, 220. — [2]) Siehe oben.

schmale Flächen von (111)–*P* auftreten; im letzteren Falle sind die etwas convexen Flächen von (110) zart horizontal gerieft. Gemessene Winkel: (001):(110) = 85° 37′, (110):(1$\bar{1}$0) = 101° 55′, (111):(001) = 66° 34$^1/_2$′, (111):(110) = 18° 53$^1/_2$′.

J. V. Janovsky[1]) hat gemeinsam mit K. Reimann eine *p-Azotoluolmonosulfosäure* dargestellt durch Eintragen von Azotoluol in rauchende Schwefelsäure, wobei die Temperatur aber 100° nicht übersteigen darf. Die so erhaltene *Azotoluolsulfosäure*, $C_{14}H_{13}N_2SO_3H . 5H_2O$, bildet orangegelbe, goldglänzende Tafeln, die in kaltem Wasser viel schwieriger löslich sind als in warmem. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{13}N_2SO_3K . 5H_2O$, bildet schöne, goldgelbe Nadeln, welche im polarisirten Licht roth und grün gefärbt erscheinen; das *Natriumsalz*, $(C_{14}H_{13}N_2SO_3Na)_2 . 9H_2O$, grofse, gelbe, perlmutterglänzende Platten; das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_{13}N_2SO_3)_2Ba . 11H_2O$, perlmutterglänzende, orangerothe Blätter; das *Bleisalz* grofse, goldgelbe, rhombische Platten; das *Zinksalz* grofse, gelb gefärbte, biegsame Nadeln. Durch Behandeln mit Salpetersäure (4,5 Thln.) vom spec. Gewicht 1,48 geht die Azotoluolsulfosäure (1 Thl.) in eine *Mononitroazotoluolsulfosäure* über, welche in warmem Wasser leicht lösliche, kleine, gelbe Nadeln bildet. Die Salze der Nitrosulfosäure krystallisiren in mikroskopischen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln oder Warzen. Durch Reduction der Nitrosulfosäure mit Ammonhydrosulfid entsteht eine in blafsgelben Nadeln krystallisirende *Amidosäure*. Durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf die wässerige Lösung der Sulfosäure (1 Mol.) entsteht eine *Monobrom-p-azotoluolsulfosäure*, $C_{14}H_{12}N_2BrSO_3H$, welche in Wasser leichter löslich ist, als die Sulfosäure selbst. Dieselbe krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln. Ihr *Kaliumsalz* bildet feine, orangegelbe Nadeln; das *Natriumsalz* grofse, dünne, goldgelbe Nadeln; das *Calciumsalz* gelbe, monokline Prismen; das *Baryumsalz* verfilzte, gelbe Nadeln; das *Zinksalz* mikroskopische, sehr schwer lösliche Blättchen. Die Constitution dieser p-Azotoluolsulfosäure ergiebt sich aus ihrem Zerfall in p-Toluidin und p-Toluidin-o-sulfosäure,

---

[1]) Ber. 1888, 119.

welche brillant glänzende Krystalle bildet, die mit Kaliumdichromat Chinon liefern und deren Lösung sich mit Ferrichlorid weinroth färbt. Die Säure ist identisch mit der direct durch Sulfurirung des p-Toluidins erhaltenen Säure.

J. Bechhold[1]) hat *mono-* und *dinitro-m-xylolsulfosaure Salze* krystallographisch untersucht. *Dinitro-m-xylolsulfosaures Blei*, $[C_6H(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[3]}, SO_{3[4]}, CH_{3[5]})]_2Pb . 4\frac{1}{2} H_2O$, krystallisirt rhombisch. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}61214 : 1 : 1{,}76458$. Die Krystalle sind gelblich, wenig glänzend, ihre Länge in der b-Axe beträgt durchschnittlich 3 mm. Beobachtete Formen: $(111)P$, $(001)0P$, $(010)\infty\check{P}\infty$. Gemessene Winkel: $(111):(001) = 73^0 31'$, $(111):(010) = 59^0 58'$, $(111):(\bar{1}11) = 109^0 30'$. Die Spaltbarkeit parallel der Basis ist vollkommen. *Dinitro-m-xylolsulfosaures Kupfer*, $[C_6H(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, SO_{3[4]}, CH_{3[5]}, NO_{2[6]})]_2 Cu . 2\frac{1}{2} H_2O$, bildet meergrüne, dem monosymmetrischen System angehörige Krystalle. Winkel β beträgt annähernd 114°. Beobachtete Formen: $(001)0P$, $(110)\infty P$, $(100)\infty P\infty$, $(111)-P$ und wahrscheinlich $(011)\infty P$. Die Krystalle sind fettglänzend, biegsam, spaltbar nach der Orthopinakoïdfläche, welche vorherrschend ist und auf welcher sich Streifungen parallel der c-Axe zeigen. Prismenflächen sind durchgängig gerundet. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Kupfer*, $[C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, SO_{3[4]}, CH_{3[5]})]_2 Cu . 6 H_2O$, bildet grünliche, monosymmetrische Krystallblättchen, deren durchschnittliche Länge in der Richtung der c-Axe 1 mm, der b-Axe $\frac{1}{3}$ mm beträgt. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 3{,}83900 : 1 : 1{,}78854$, der Winkel β 109° 9'. Beobachtete Formen: $(100)\infty P\infty$, $(110)\infty P$, $(001)P\infty$. Gemessene Winkel: $(100):(110) = 74^0 35'$, $(110):(011) = 29^0 4'$, $(100):(011) = 80^0 23'$, $(0\bar{1}1):(011) = 120^0 3'$, $(011):(\bar{1}10) = 37^0 20'$. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Kalium*, $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, SO_3K] . \frac{1}{2} H_2O$, krystallisirt in rhombischen (?), weifsen, meist strahlig angeordneten Blättchen. Aus der wässerigen Lösung erhält man von Basis und Prisma begrenzte Krystalle, wobei die Basis vorherrschend ist. Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ beträgt annähernd 78°. Aufserdem treten federartige Gebilde

[1]) Zeitschr. Kryst. 14, 448 bis 455.

auf, die aus kleinen, ährenförmig an einander sitzenden Rhomben bestehen. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Natrium*, $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, SO_3Na].H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen, weifsen Blättchen. Aus der wässerigen Lösung erhält man monokline Krystalle mit Basis, Prisma und Klinopinakoïd. Die meist nach der Basis tafelförmig ausgebildeten Blättchen zeigen sechsseitigen Umrifs. Der ebene Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) auf (001) beträgt annähernd $54^1/_2{}^0$. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Calcium* bildet ein weifses, fein krystallinisches Pulver; aus Wasser erhält man kugelige, der krystallographischen Untersuchung unzugängliche Massen. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Baryum* bildet rhombische (?), weifse, glänzende Blättchen, ähnlich denen des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung erhält man Krystalle mit Basis, Prisma und Pinakoïd, die meist nach der Basis vorherrschend ausgebildet einen sechsseitigen Habitus zeigen. Der ebene Winkel (110):(1$\bar{1}$0) beträgt annähernd $75^1/_2{}^0$. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Zink*, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Zn.5^1/_2H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch und bildet wasserklare, in der Richtung der *c*-Axe verlängerte Krystalle. Beobachtete Formen: (001)0P, (111) $-P$, (011)$\mathcal{P}\infty$, ($\bar{1}$01) $+\mathcal{P}\infty$, (101) $-\mathcal{P}\infty$, (100)$\infty\mathcal{P}\infty$, (210)$\infty\mathcal{P}2$, (110)∞P, (120)$\infty\mathcal{P}2$. Das Orthopinakoïd und die Endflächen sind glänzend, die Prismenflächen vertical gestreift. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Kupfer*, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Cu.2H_2O$, krystallisirt in rhombischen, blaugrünen, perlmutterglänzenden Krystallen, deren Länge in der Richtung der *c*-Axe durchschnittlich 5 mm, der *b*-Axe 2 bis 3 mm, der *a*-Axe 1 mm beträgt. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}45128 : 1 : 0{,}36306$. Beobachtete Formen: (111)P, (100)$\infty\bar{P}\infty$, (010)$\infty\breve{P}\infty$. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Silber*, $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, SO_3Ag].{}^1/_2H_2O$, bildet rhombische (?), kleine, weifse, nach den drei Dimensionen gleichmäfsig ausgebildete Kryställchen. Beobachtet wurden: (111)P, (001)0P, (100)$\infty\bar{P}\infty$, (010)$\infty\breve{P}\infty$ in der verschiedensten Weise mit einander combinirt. *Mononitro-m-xylolsulfosaures Blei* zeigt ein rhombisches (?), weifses, fein krystallinisches Pulver. Aus seiner wässerigen Lösung erhält man rhombische Krystalle mit sechsseitigem Umrifs (001)0P, umgrenzt

von $(110)\infty P$ und $(100)\infty \bar{P}\infty$; dieselben aggregiren sich strahlig, ähnlich dem Kupfersalz. Der ebene Winkel $(110):(\bar{1}10)$ beträgt annähernd $67^1/_2{}^0$. Bei den aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystallen tritt an Stelle des Orthopinakoïds das Brachypinakoïd auf.

G. Pisanello[1]) untersuchte die Einwirkung von *Chlorsulfonsäure* auf *Salicylsäure*. Wirkt Chlorsulfonsäure im Ueberschuſs auf Salicylsäure bei 180° ein, so wird eine *Salicyldisulfosäure*, $C_6H_2[(SO_3H)_2, OH, COOH] . 4H_2O$, erhalten. Dieselbe, durch Umwandlung des Baryumsalzes in das Bleisalz und Zersetzen desselben mittelst Schwefelwasserstoff im freien Zustande erhalten, bildet concentrisch gruppirte, farblose oder ganz schwach röthlich gefärbte, geruchlose Kryställchen von zusammenziehendem, saurem Geschmack. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 80°, die wasserfreie bei 145 bis 146°; über diese Temperatur erhitzt, zersetzt sie sich. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv weinrothe Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. In der Kalischmelze liefert sie weder ein dreiatomiges Phenol, noch die entsprechende Trioxybenzoësäure, sondern sie zersetzt sich in Phenol und Salicylsäure. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2 OHCOO]_2 Ba_3 . 6^1/_2 H_2O$, bildet kleine, farblose, prismatische, in Alkohol unlösliche, in Wasser etwas lösliche, über 200° sich zersetzende Krystalle. Das *Bleisalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2OHCOO]_2Pb_3 . 10H_2O$, krystallisirt in schwach blaſsgelben, quadratischen Prismen, welche in Alkohol unlöslich, in Wasser mit schwach saurer Reaction etwas löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 3 zu 100, während diejenige des Bleisalzes der Salicylmonosulfosäure (S. 2173) nur 0,36 zu 100 beträgt. Beide Säuren lassen sich also durch fractionirte Krystallisation ihrer Bleisalze trennen. Das *Cadmiumsalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2 OHCOO]_2Cd_3 . 18H_2O$, bildet in Wasser reichlich, in Alkohol sehr wenig lösliche Prismen. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2OHCOO]_2Cu . 12H_2O$, wird in grünlichen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslichen, nicht gut aus-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 18, 346.

gebildeten Krystallen erhalten. Das *Zinksalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2OH COO]_2Zn_3 . 15 H_2O$, bildet farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig lösliche, rectanguläre Täfelchen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_2(SO_3)_2OHCOO]_2Ca_3 . 12 H_2O$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol unlöslich. Das *Natriumsalz*, $C_6H_2[(SO_3Na)_2, OH, COONa] . 3 H_2O$, bildet prismatische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig lösliche Krystalle. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2[(SO_3K)_2, OH, COOK] . 3 H_2O$, krystallisirt in rhombischen, farblosen, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol wenig löslichen Platten. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser beträgt 57,1 zu 100. — Bei der Einwirkung gleicher Moleküle Chlorsulfonsäure und Salicylsäure bei 160° auf einander entsteht die schon von Mendius[1]) beschriebene *Salicylmonosulfosäure*, welche durch das *Baryumsalz*, $C_6H_3 \equiv [-OH, -SO_3, -COOBa] . 3 H_2O$, und das *Bleisalz*, $C_6H_3 \equiv [-OH, -SO_3, -COOPb] . 2 H_2O$, identificirt wurde. Ferner wurden einige bis jetzt noch nicht erhaltene Salze derselben dargestellt. Das *Kobaltsalz*, $C_6H_3 \equiv [-OH, -SO_3, -COOCo] . 7 H_2O$, bildet rosenrothe, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Prismen. Das *Cadmiumsalz*, $C_6H_3 \equiv [-OH, -SO_3, -COOCd] . 8 H_2O$, krystallisirt in kleinen, weifsen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $C_6H_3 \equiv [-OH, -SO_3, COOZn] . 3 H_2O$, wurde in etwas röthlich gefärbten, in Wasser sehr leicht löslichen, nicht sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

G. Pellizzari und V. Matteucci[2]) stellten *Säurederivate* von *Amidosulfosäuren* (*Sulfanilsäure, Naphtionsäure* und *Taurin*) dar. Während dieselben aus den freien Säuren nicht erhalten werden konnten, bildeten sie sich mit Leichtigkeit aus den Sulfosäuren bei Anwendung derselben in Gestalt ihrer Alkalisalze. *Phtalimidosulfanilsaures Natrium*, $C_6H_4 = (-CO-, -CO-) = N - C_6H_4 - SO_3Na$, wurde durch Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium und Phtalsäureanhydrid in molekularen Mengen auf 250° in seide-

---

[1]) JB. f. 1857, 319. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 314; Ann. Chem. 248, 152; Ber. (Ausz.) 1888, 620; Chem. Centr. 1888, 1000 (Ausz.).

glänzenden, farblosen, dünnen, in heifsem Wasser sehr leicht löslichen, wasserfreien Nadeln erhalten. Beim Versuch, durch Lösen des Natriumsalzes in Ammoniak zu Salzen der Amidosulfocarbonsäure, C_6H_4=(–COOH,–CONH–C_6H_4–SO_3H), zu gelangen, trat glatt Zersetzung ein in Phtalimid und Natriumsulfanilat nach der Gleichung C_6H_4=(–CO–,–CO–)=N C_6H_4–SO_3Na + NH_3 = C_6H_4 =(–CO–,–CO–)=NH + NH_2–C_6H_4–SO_3Na. *Phtalimidosulfanilsaures Ammonium*, C_6H_4=$(CO)_2$=N C_6H_4–SO_3NH_4, entsprechend dem Natriumsalz aus dem Ammoniumsulfanilat erhalten, wobei eine Temperatur von 180° genügt, bildet aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, farblose Prismen. *Phtalimidosulfanilsaures Baryum*, $[C_6H_4=(CO)_2=N–C_6H_4SO_3]_2Ba$, wurde aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mittelst Chlorbaryum erhalten; es krystallisirt in concentrisch gruppirten, glänzenden Prismen. Die freie *Phtalimidosulfanilsäure* aus diesen Salzen abzuscheiden, gelang auf keine Weise. Das Natriumsalz wird durch Schwefelsäure in der Kälte nicht zersetzt, beim Erhitzen tritt Zerfall in die Componenten ein; ebenso verhält sich das Baryumsalz. Es wurde daher versucht, die Phtalimidosulfanilsäure durch 20stündiges Erhitzen von Phenylphtalimid (20 g) mit rauchender Schwefelsäure (50 g) im Wasserbade darzustellen, aber beim Neutralisiren des Reactionsproductes mit Baryumcarbonat ein Gemisch der Baryumsalze der Phtalsäure und Sulfanilsäure erhalten, ein Zeichen, dafs auch hier sofort Spaltung der etwa in erster Reaction gebildeten Phtalimidosulfanilsäure erfolgt war. Bei Einwirkung von geschmolzenem Kaliumdisulfat auf Phenylphtalimid konnte eine Bildung von phtalimidosulfanilsaurem Kalium nicht nachgewiesen werden. — *Succinimidosulfanilsaures Natrium*, C_2H_4=$(CO)_2$=N–C_6H_4–SO_3Na, entstand beim Erhitzen von Natriumsulfanilat und Bernsteinsäure auf 170°. Aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Salz kugelig vereinigte, kleine, farblose Krystalle. Das *Baryumsalz*, $[C_2H_4=(CO)_2=N–C_6H_4$ $–SO_3]_2Ba$, bildet sehr dünne, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. — Durch Erhitzen von Natriumsulfanilat mit *Harnstoff* resp. *Sulfoharnstoff* auf 200° wurden die Verbindungen CO=(–NH_2,–NH–C_6H_4–SO_3Na) und CS=(–NH_2,–NH–C_6H_4–SO_3Na)

erhalten, aber im nicht vollkommen reinen Zustande. Leichter gelingt ihre Reindarstellung durch Einwirkung von Sulfanilsäure auf Kaliumcyanat resp. Kaliumsulfocyanat. — *Carbamidosulfanilsaures Kalium*, $(NH_2)-CO-NH-C_6H_4-SO_3K$, durch Kochen und Eindampfen einer wässerigen Lösung von Kaliumcyanat und Sulfanilsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gewonnen, bildet perlmutterglänzende Schuppen. — *Thiocarbamidosulfanilsaures Kalium*, $NH_2-CS-NH-C_6H_4-SO_3K$, bildet sich leicht beim Erhitzen von Sulfanilsäure und Kaliumsulfocyanat auf 140°, es krystallisirt in kugelig vereinten, feinen Nadeln. — Wird Phtalsäureanhydrid und naphtionsaures (β-naphtylaminsulfosaures) Kali zusammengeschmolzen und einige Zeit auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *phtalimidonaphtionsaures Kalium*, $C_6H_4=(CO)_2=N-C_{10}H_6SO_3K . 3 H_2O$, welches in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt. In analoger Weise entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kaliumnaphtionat bis gegen 170° *succinimidonaphtionsaures Kalium*, $C_2H_4=(CO)_2=N-C_{10}H_6-SO_3K . 2 H_2O$. Dasselbe bildet, aus wässerigem Alkohol krystallisirt, kleine Nadeln. Ebenso wie das Kaliumsalz sind auch das in weifsen Nadeln krystallisirende *Baryumsalz* und das in kugeligen Aggregaten kleiner Prismen anschiefsende *Bleisalz* in Wasser sehr leicht löslich. Wird die Temperatur über 170° gesteigert, so bildet sich *α-Naphtylsuccinimid*, $C_2H_4=(CO)_2=N-C_{10}H_7$, welches auch direct durch Erhitzen von α-Naphtylamin und Bernsteinsäure auf 200° und ferner durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit freier Naphtionsäure erhalten werden kann. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 153° schmelzenden, unzersetzt destillirenden Krystallen und ist identisch mit dem von Hahnemann[1]) direct aus α-Naphtylamin erhaltenen Imid. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht α-Naphtylsuccinimid in Kaliumnaphtylaminsuccinamat über, woraus mit Salzsäure die freie *α-Naphtylsuccinaminsäure*, $C_2H_4=(-COOH,-CO-NH-C_{10}H_7)$, abgeschieden wird. Dieselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, abgeplattete, glänzende Nadeln, aus Wasser krystallisirt, silberglänzende Schuppen, welche in Alkohol, Benzol, Eisessig

[1]) JB. f. 1877, 710.

sehr leicht löslich sind und bei 171° schmelzen, sowie über diese Temperatur erhitzt, wieder in Naphtylsuccinimid übergehen. Die Alkalisalze der α-Naphtylsuccinaminsäure sind sehr leicht, das Silber-, Baryum-, Kupfersalz weniger löslich. — *β-Naphtylsuccinimid*, durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit β-Naptylamin auf 200° erhalten, bildet lange, farblose, bei 180° schmelzende Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Eisessig etwas weniger löslich als die α-Verbindung, in Wasser fast unlöslich sind. Mit warmer Kalilauge wird dasselbe in das Kaliumsalz der *β-Naphtylsuccinaminsäure* übergeführt, welche aus demselben mit Salzsäure abgeschieden, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 190 bis 192° schmelzende, kleine, in Wasser, Aether, Benzol weniger, in Alkohol leicht lösliche Krystalle bildet. — *Phtalimidisäthionsaures Kalium*, $C_6H_4{=}(CO)_2{=}N{-}C_2H_4SO_3K$, liefs sich auf die Art erhalten, dafs *Taurin* mit der berechneten Menge Kalilauge zur Trockne verdampft und das rasch gepulverte Salz mit Phtalanhydrid auf 160° erhitzt wurde. Das Salz bildet farblose Krystalle. Beim Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130° wird davon 1 Mol. Ammoniak aufgenommen und es erfolgt Spaltung in Phtalimid und Kaliumsalz des Taurins. Beim Schmelzen des letzteren mit Bernsteinsäure erhält man die dem phtalimidisäthionsauren Kalium entsprechende *Succinimidoverbindung* in farblosen, glänzenden Krystallen. — Nach Messungen von Brugnatelli gehören die Krystalle des *phtalimidisäthionsauren Kaliums* dem monoklinen System an und ist das Axenverhältnifs $a:b:c = 7{,}9077:1:2{,}5938$, $\beta = 60^\circ\,42'$. Die beobachteten Formen sind (100), (001), (110) und (111), die Winkel (100):(110) = 81° 45′, (100):(111) = 71° 22′ und (110):(111) = 22° 57′. Die Spaltbarkeit ist parallel (100) vollkommen, die Ebene der optischen Axen läuft parallel (010).

O. N. Witt[1]) berichtete über Untersuchungen zur Aufklärung der Constitution der *β-Naphtol-α-monosulfosäure*. Durch Erhitzen der von Ihm dargestellten Amido-β-Naphtol-α-sulfo-

---

1) Ber. 1888, 3489.

säure [1]) mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120°, wurde diese in ein Dioxynaphtalin und letzteres mittelst Eisenchorid in β-Naphtochinon übergeführt, welches als solches durch Ueberführung mittelst o-Phenylendiamin in das α-β-Naphtophenazin [2]) und ferner in das Hydrazid identificirt wurde. Hieraus geht hervor, daſs die Amidogruppe in der *Monoamido-β-naphtol-α-sulfosäure* die Stellung α_1 einnimmt, und daſs somit auch die Azogruppe in diese Stellung eingegriffen haben muſs. Eine Vertretung dieser Stelle durch die Sulfogruppe, wie ein solches durch die Armstrong'sche [3]) Constitutionsformel für die β-Naphtol-α-monosulfosäure angenommen wird, ist somit nothwendigerweise ausgeschlossen und damit die Armstrong'sche Constitutionsformel für diese Säure unhaltbar.

R. Hirsch [4]) hat eine neue *α-Naphtylaminmonosulfosäure* (von Ihm als *α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* bezeichnet) durch Einwirkung von concentrirter, nicht rauchender Schwefelsäure (5 Thln.) auf α-Naphtylamin bei acht- bis neunstündigem Erhitzen auf 125 bis 130° dargestellt. Die α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche parallel zu den Seiten gestreift sind, oder auch in langen Nadeln. Sie löst sich in 150 Thln. siedenden und 450 Thln. kalten Wassers, ist noch weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Das *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dreiseitigen, gezähnten, in Wasser schwer löslichen Platten, das *Calcium-* und *Magnesiumsalz* in kalkspatähnlichen Formen. Die *Diazoverbindung* bildet bernsteingelbe, quadratische, bei 60° explodirende Täfelchen. Beim Kochen der Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure wird zum Unterschied von Naphtionsäure keine Schwefelsäure abgespalten, vielmehr entsteht eine *Dinitronaphtolsulfosäure*, welche sich von der bereits bekannten dadurch unterscheidet, daſs sie ein leicht lösliches Kalisalz, dagegen ein schwer lösliches Barytsalz liefert.

H. Erdmann [5]) hat die von Bayer und Duisberg [6]) einmal

---

[1]) Siehe diesen JB.: technische Chemie (Azofarbstoffe). — [2]) JB. f. 1887, 1126. — [3]) JB. f. 1882, 429 ff. — [4]) Ber. 1888, 2370. — [5]) Daselbst, S. 637. — [6]) JB. f. 1887, 1891.

durch Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtylamin, und dann auch aus Naphtalin-α-disulfosäure durch Substitution von Amid für die eine der beiden Sulfogruppen erhaltene *β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* und ebenso die auf letztere Art von L. Casella & Co[1]) erhaltene, als *β-Naphtylaminsulfosäure F* bezeichnete Säure, durch Ueberführung in die Diazoverbindungen und Behandeln derselben mit Phosphorchlorid in ein *Dichlornaphtalin* übergeführt, welches bei 114° schmilzt und in wasserhellen, klar durchsichtigen, rhombenförmigen Tafeln krystallisirt. Dasselbe ist identisch mit dem *β-Dichlornaphtalin*, welches Cleve[2]) aus Naphtalin-α-disulfosäure erhielt.

W. Palmaer[3]) hat nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitronaphtalin, neben der als Hauptproduct sich bildenden und von Cleve[4]) beschriebenen *α-Nitronaphtalinsulfosäure*, noch *zwei Säuren* entstehen, deren Chloride bei 167° bezw. bei 126° schmelzen. Das bei 167° schmelzende *Chlorid*, $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$, bildet in Eisessig schwer lösliche, feine, gelbliche Krystallnadeln; der *Aethyläther*, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3C_2H_5$, gelbe, dünne, bei 106 bis 107° schmelzende Nadeln; das *Amid*, $C_{10}H_6(NO_2)SO_2NH_2$, kleine, gelblichweifse, bei 223° schmelzende Nadeln. Phosphorpentachlorid führt das Chlorid in ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin über. Alle diese Verhältnisse zeigen, dafs das Chlorid der δ-Säure vorlag, und dafs somit die *δ-Nitronaphtalinsulfosäure* eine *α-Nitronaphtalin-β-sulfosäure* ist. Die noch nicht beschriebenen Salze dieser Säure wurden näher untersucht. Das *Kaliumsalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3K]_2 . 3H_2O$, bildet biegsame, in Wasser sehr leicht lösliche, gelbe Nadeln; das *Natriumsalz* sehr leicht lösliche, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln; das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag$, ziemlich leicht lösliche, wohl ausgebildete Nadeln; das *Baryumsalz*, $\{[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba\}_2 . 7H_2O$, weifse, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln; das *Calciumsalz* lange, weiche, sehr leicht lösliche Nadeln; das *Bleisalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Pb . 3H_2O$, weifse

[1]) D. R.-P. C 2091 und C 2206 vom 20. Sept. 1886. — [2]) JB. f. 1876, 405. — [3]) Ber. 1888, 3260. — [4]) JB. f. 1875, 648.

Nadeln wie das Baryumsalz; das *Magnesiumsalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mg.9H_2O$, weiche, sehr leicht lösliche Nadeln; das *Mangansalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mn.10H_2O$, Nadeln wie das Magnesiumsalz; das *Kupfersalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Cu.8H_2O$, leicht lösliche, grofse, grüne Prismen mit zugespitzten Endflächen; das *Zinksalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Zn.10H_2O$, Nadeln wie das Magnesiumsalz. — Das bei 126° schmelzende *Chlorid* bildet derbe Krystalle, welche nach Messungen von Bäckström dem monosymmetrischen System angehören mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}9956:1:0{,}8308$ und dem Winkel $\beta = 81°28'$. Beobachtete Formen: $(001)0P$; $(110)\infty P$, $(021)2P\infty$, $(101)-P\infty$; $(\bar{1}11)+P$. Gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 89°6^1/_2'$; $(001):(110) = 83°56'$; $(021):(02\bar{1}) = 62°38^1/_2'$; $(001):(101) = 36°27'$. Die Krystalle haben einen würfelähnlichen Habitus, in dem die Domen nur untergeordnet auftreten. Das *Amid* bildet gelblichweifse, bei 184° schmelzende Nädelchen; der *Aethyläther* glänzende, bei 114 bis 115° schmelzende Nadeln. Die *dritte* aus α-Nitronaphtalin durch Sulfoniren erhaltene *Säure* ist somit mit der *β-Mononitronaphtalinsulfosäure* identisch. Dies ist noch ein Beweis dafür, dafs die Nitrogruppe in der β-Nitronaphtalinsulfosäure die α-Stellung einnimmt.

P. T. Cleve[1]) hat die früher[2]) von Ihm dargestellte *δ-Amidonaphtalinsulfosäure* näher untersucht. Ihr *Kaliumsalz* bildet dünne, sehr leicht lösliche Schuppen; das *Natriumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na]_2.H_2O$, leicht lösliche, dünne Nadeln; das *Ammoniumsalz* sehr leicht lösliche, dünne Blättchen; das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ca.2H_2O$, ein undeutlich krystallinisches, leicht lösliches, gefärbtes Pulver; das *Magnesiumsalz* eine sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse; das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ba$, wasserfreie platte Nadeln; das *Zinksalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Zn.4H_2O$, gelbe, glänzende, ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete Nadeln; das *Silbersalz* ein unlösliches, krystallinisches, sich rasch zersetzendes Pulver. Bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf die wasserfreie, in absolutem Alkohol suspendirte Amidosäure erhält man die *Diazosäure*, $C_{10}H_6N_2SO_3$,

[1]) Ber. 1888, 3264. — [2]) JB. f. 1886, 1579.

in Form eines sehr rehfarbigen Pulvers. Behandelt man die Säure in wasserhaltigem Alkohol mit Stickstofftrioxyd, so bildet sich ein Azofarbstoff von intensiv violetter Farbe, welcher von alkalisch reagirenden Substanzen in Braun verändert wird. Dieser *Farbstoff* ist in Wasser löslich und bildet nach Verdampfen der Lösung cantharidengrüne, amorphe Massen. Die Analyse desselben führt zu der Formel $C_{10}H_6=[-SO_3H,-N_2=C_{10}H_5=(-NH_2,-SO_3H)]$ $. 2^1/_2 H_2O$. Die Verbindung ist sauer und giebt mit Baryt ein amorphes Salz. — Das *Amid*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2$, durch Kochen einer Lösung des Amids der Nitrosulfosäure in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet feine, gelbliche oder braungelbe, schwer lösliche, bei 181° schmelzende Nadeln; dasselbe ist basisch und giebt mit Säuren krystallisirte Salze. Das *chlorwasserstoffsaure Salz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 . HCl . H_2O$, zeigt feine Krystallnadeln, das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 . HJ . H_2O$, gelbliche, in Wasser und Alkohol lösliche, glänzende Krystalle. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Amid bildet sich das *Acetylderivat*, $C_{10}H_6(NH-CO-CH_3)SO_2NH_2$, in feinen, radial gruppirten, bei 213° schmelzenden, weifsen Nadeln. Der *Harnstoff*, $C_{10}H_6=(-NH-CO-NH_2,-SO_2-NH-CO-NH_2)$, bildet sich bei der Wechselwirkung von Kaliumcyanat und des schwefelsauren Salzes des Amids; er ist ein amorphes, in Wasser, Alkohol, Eisessig sehr schwer lösliches, bei 225° schmelzendes, in Natronlauge leicht lösliches und durch Säuren aus der Lösung wieder ausfällbares Pulver. — Durch Erhitzen des Amids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr erhält man silberglänzende, dünne Blätter des jodwasserstoffsauren Salzes des Amidothionaphtols. Das *Amidothionaphtol* selbst, welches mit Alkohol nach der Formel $2 C_{10}H_6(NH_2)SH + C_2H_5OH$ krystallisirt, bildet schwer lösliche, bei 127° schmelzende, farblose Nadeln.

S. Forsling[1]) hat die aus der früher von Ihm dargestellten β-Amidonaphtalinsulfosäure[2]) mittelst der aus dieser erhaltenen Diazonaphtalinsulfosäure bereitete *β-Monochlornaphtalinsulfosäure*

---

[1]) Ber. 1888, 2802. — [2]) JB. f. 1887, 1897.

näher untersucht. Das *Chlorid*, $C_{10}H_6{=}(-Cl, -SO_2Cl)$, krystallisirt in breitgedrückten, farblosen, bei 129° schmelzenden Nadeln, es wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der β-Chlornaphtalinsulfosäure dargestellt. Das *Bromid*, $C_{10}H_6{=}(-Cl, -SO_2Br)$, analog dargestellt, bildet kleine, bei 139° schmelzende Nädelchen. Das Amid, $C_{10}H_6{=}(-Cl, -SO_2NH_2)$, durch Kochen des Chlorids mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak erhalten, bildet bei 235° schmelzende Nadeln. Diese β-Chlornaphtalinsulfosäure ist identisch mit der von Arnell[1]) erhaltenen Säure, deren Chlorid auch bei 129° schmilzt und ebenfalls ein bei 61,5° schmelzendes Dichlornaphtalin liefert. Dieses bei 61° schmelzende Dichlornaphtalin ist auch von Cleve[2]) aus dem durch Einwirkung von Chlor auf α-Acetnaphtalid erhaltenen Dichlornaphtylamin, und von W. Palmaer[3]) aus einer durch Einwirkung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf α-Nitronaphtalin erhaltenen α-Nitronaphtalinsulfosäure dargestellt.

Derselbe[4]) hat die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die früher von Ihm beschriebene Brönner'sche *Naphtylaminsulfosäure*[5]) untersucht und dabei hauptsächlich nur *β-Amidonaphtalindisulfosäure* erhalten. Die freie *β-Amidonaphtalindisulfosäure* bildet in Wasser äufserst leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche, weifse Nädelchen. Die verdünnte, wässerige Lösung dieser Säure fluorescirt schwach blau. Die neutralen Salze der β-Amidonaphtalindisulfosäure sind in Wasser leicht löslich; wenn man zu ihren Lösungen eine Säure fügt, so erhält man nicht die freie Disulfosäure, sondern die entsprechenden, in Wasser ziemlich schwer löslichen, sauren Salze. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{10}H_5NH_2(SO_3K)_2 . 2H_2O$, bildet grofse, gelbe Krystalle; das *neutrale Natriumsalz* lange, weifse Nadeln; das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_5NH_2(SO_3NH_4)_2 . H_2O$, grofse, rothe, asymmetrische Krystalle, welche sich schon makroskopisch pleochroïtisch zeigen. Das *neutrale Calciumsalz* krystallisirt in Blättern; das *neutrale Baryumsalz* in warzenförmig gruppirten Nädelchen. Das

---

[1]) JB. f. 1886, 1578. — [2]) JB. f. 1887, 935 f. — [3]) Siehe diesen JB., S. 2178. — [4]) Ber. 1888, 3495. — [5]) JB. f. 1887, 1897.

saure Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2=(-SO_2OK, -SO_2OH).H_2O$, das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_5NH_2=(SO_2ONa, SO_2OH).2H_2O$, und das *saure Ammoniumsalz*, $C_{10}H_5NH_2=(-SO_2ONH_4, -SO_2OH)$, bilden lange, feine, weifse Nadeln. — Die freie *Diazonaphtalindisulfosäure* ist nicht dargestellt, ihre Salze aber sind aus den sauren Salzen der Amidonaphtalindisulfosäure durch Behandeln mit salpetriger Säure in Alkohol erhalten. Sie sind ziemlich beständig und können ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol gekocht werden; beim Erhitzen mit Wasser entweicht jedoch Stickstoff. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5\equiv(-N=N, -SO_3, -SO_2OK)$, krystallisirt in gelben, mikroskopischen, rhombischen Tafeln; das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_5 \equiv(-N=N, -SO_3, -SO_2ONH_4)$, ist dem Kaliumsalze vollständig ähnlich; das *Natriumsalz* bildet gelbe Nadeln. Durch Behandeln mit einer Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure wird das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure in *β-Chlornaphtalindisulfosäure* übergeführt, deren *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5Cl(SO_3K)_2.5H_2O$, in weifsen Nädelchen krystallisirt. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid geht das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure in das *Chlorid* der *β-Chlornaphtalindisulfosäure* über, welches bei 124,5° schmilzt und aus Benzol in dicken Tafeln, aus Chloroform in farblosen Prismen krystallisirt. Bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid liefert dasselbe ein bei 91° schmelzendes, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol in dendritischen Aggregaten von feinen Nädelchen krystallisirendes *Trichlornaphtalin*, welches vielleicht mit dem von Atterberg[1]) durch Einwirkung von Chlor auf α-Nitronaphtalin erhaltenen, bei 90° schmelzenden Trichlornaphtalin identisch ist. Ist dies der Fall, dann hat das hier erhaltene Trichlornaphtalin ein Chloratom in der α-Stellung und die beiden übrigen in der β_1-β_2-Stellung, weil es aus der Brönner'schen Amidophtalinsulfosäure hergestellt ist, welche die Amido- und Sulfogruppe in der β_1-β_2-Stellung enthält.

P. T. Cleve[2]) hat die von Ihm früher durch Reduction der

---

[1]) JB. f. 1876, 407. — [2]) Ber. 1888, 3271.

γ-Nitronaphtalinsulfosäure erhaltene *γ-Amidonaphtalinsulfosäure* [1]) näher untersucht. Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind sehr leicht löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$, bildet leicht lösliche, wasserfreie Schuppen; das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Ag . H_2O$, weifse, mikroskopische Nadeln; das *Calciumsalz* Nadeln; das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ba . H_2O$, dünne, leicht lösliche Blättchen; das *Bleisalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Pb$, stark glänzende Prismen. Durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf ein Gemenge der p-Amidonaphtalinsulfosäure mit Alkohol entsteht eine in ziemlich grofsen, weingelben Krystallen erhaltene *γ-Diazonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6=(-SO_2-, -N=N-)=O . 2H_2O$. Das *γ-Amidonaphtalinsulfosäureamid*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2$, durch Erhitzen des Amids der Nitrosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in kleinen Büscheln von glänzenden, bei 131° schmelzenden Nadeln. Das *chlorwasserstoffsaure Salz* desselben, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 . HCl$, bildet gelbliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NHCOCH_3$, krystallisirt in farblosen, zu Kugeln vereinigten, bei 220 bis 221° schmelzenden Nadeln. Der *Harnstoff*, $C_{10}H_6=(-NH-CO-NH_2, -SO_2NH-CONH_2)$, bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorat des Amids. Es ist ein amorphes, in Wasser fast unlösliches, in Natronlauge sich lösendes und durch Salzsäure aus der Lösung wieder ausfallendes, bei 273° schmelzendes Pulver. — Durch Chlorwasserstoffsäure wird die γ-Diazonaphtalinsulfosäure in *γ-Chlornaphtalinsulfosäure* übergeführt. Ihr *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6ClSO_3K$, bildet dünne, glänzende Schuppen; das *Silbersalz* kleine, sternförmig gruppirte Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba . 3H_2O$, mikroskopische, schwer lösliche Nadeln; der *Aethyläther*, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, lange, bei 76° schmelzende Nadeln; das *Chlorid*, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, kleine, bei 106° schmelzende Krystalle; das *Amid*, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, kleine, in Wasser schwer lösliche, bei 168° schmelzende, trianguläre Schuppen. Die entsprechende Bromsulfosäure wurde aus der Diazosäure mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Das daraus

[1]) JB. f. 1886, 1579.

dargestellte Baryumsalz liefert bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf ein Monobromnaphtalin, welches, weil die Verbindung flüssig war, α-Monobromnaphtalin ist. Aus diesem Versuche geht hervor, dafs die Amido- und Nitrogruppe der entsprechenden Sulfosäuren die α-Stellung einnehmen. Die *γ-Nitronaphtalinsulfosäure* ist somit eine *α-Nitro-* und wegen der Darstellungsweise *β-Sulfosäure*. Die durch Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure erhaltene δ- und *γ-Säure*, welche beide durch die Phosphorpentachloridreaction bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin geben, sind somit beide *α-Nitro-β-sulfosäuren*. — Die bei der Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure erhaltene *β-Nitronaphtalinsulfosäure* liefert ein bei 48° schmelzendes Dichlornaphtalin, welches nach seiner Synthese von Erdmann und Kirchhoff[1]) eine α_1-β_2-Verbindung sein mufs, wodurch dann auch die Constitution dieser β-Nitronaphtalinsulfosäure festgestellt ist.

Ad. Claus und Schoneveld van der Cloet[2]) stellten *Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure* und Derivate dar. Das Natriumsalz dieser Säure erhielten Sie durch Behandeln von *dinitro-α-naphtolsulfosaurem Natrium* (*Naphtolgelb*) mit chromsaurem Natron und Salzsäure. 100 g Naphtolgelb wurden mit drei Litern Salzsäure vom spec. Gewicht 1,09 angerührt und in den dabei durch Ausscheidung der freien Dinitrosulfosäure in gelben Nädelchen entstandenen Brei in kleinen Portionen 100 g gepulvertes Natriumchromat eingetragen. Unter Entwickelung von Chlor und Chloruntersalpetersäure erfolgt Auflösung der Krystalle, und aus der auf die Hälfte des Volums eingedampften Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure als hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab. Die *Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_3O_2Cl_2SO_3H$, wird am besten aus dem Baryumsalz rein erhalten; sie ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung als hellgelbe, klebrige Masse aus. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, ebenso aus der alkoholischen Lösung und aus heifser Salzsäure krystallisirt sie in bei 229°

[1]) JB. f. 1887, 757 (3,8-Dichlornaphtalin). — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 181.

schmelzenden, kleinen, hellgelben, glänzenden Blättchen. Sie ist eine sehr starke Säure, die salzsaure und salpetersaure Salze beim Kochen zersetzt. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_3O_2Cl_2SO_3Na$, ist in kaltem Wasser wenig löslich und scheidet sich aus der wässerigen Lösung als mattgelbes, krystallinisches Pulver ab, aus Alkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden, gelben Blättchen. Wie alle Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure, ist es wasserfrei. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* bilden hellgelbe, krystallinische, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser wenig lösliche Pulver. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_3O_2Cl_2SO_3Ag$, bildet ein mattgelbes, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich löslich ist. Das *Bleisalz* ist ebenfalls ein mattgelbes, in kaltem und heifsem Wasser wenig lösliches, krystallinisches Pulver. Die löslichen Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure krystallisiren leicht mit anderen Salzen zusammen, z. B. giebt das Natriumsalz mit saurem schwefelsaurem Kali ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. — Beim Behandeln der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure mit Reductionsmitteln in saurer Lösung färbt sich diese anfangs violett und wird dann farblos. Wahrscheinlich findet Reduction bis zu der unbeständigen Hydrochinonverbindung statt. — Entsprechend dem α-Dichlornaphtochinon tauscht die Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure eins ihrer Chloratome leicht gegen Hydroxyl aus, wobei dann *Oxychlor-α-naphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_3O_2(OH)ClSO_3H$, entsteht, welche am besten aus dem Baryumsalz rein erhalten wird. Dieselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, in Aether, Chloroform unlöslich. Sie bildet eine gelbe, undeutliche, krystallinische Masse und ist eine ebenso starke Säure als die Dichlorsulfosäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211°. Ihre Salze, in denen nur für das Wasserstoffatom der Sulfogruppe Metall eingetreten ist, sind gelbroth und werden als neutrale bezeichnet; die basischen Salze, in denen auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Metall vertreten ist, sind dunkelrubinroth. Das *basische Natriumsalz*, $C_{10}H_3O_2Cl(ONa)SO_3Na.2H_2O$, entsteht beim Behandeln des dichlor-α-naphtochinonsulfosauren Natriums mit Natronlauge schon in der Kälte; es ist in Wasser leicht, in Alkohol

schwer löslich. Das *basische Baryumsalz*, $C_{10}H_3O_2Cl(O)SO_3Ba$ $.2H_2O$, ist ein dunkelrother, krystallinischer, selbst in heifsem Wasser wenig löslicher Niederschlag; oder es wird in glänzenden, mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten. Das *basische Silbersalz*, $C_{10}H_3O_2Cl(OAg)SO_3Ag.H_2O$, ist, ebenso wie das basische Bleisalz, ein feurigrothes, krystallinisches Pulver. — Beim Kochen von dichlornaphtochinonsulfosaurem Natron in wässeriger Lösung mit überschüssigem Phenol und wenig Kali entsteht *phenoxychlor-α-naphtochinonsulfosaures Natrium*, $C_{10}H_3O_2Cl(OC_6H_5)$ $SO_3Na.C_6H_5OH$, welches in zarten, orangegelben Nadeln krystallisirt und *Krystallphenol*, wahrscheinlich 1 Mol., enthält. *Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_3O_2Cl(OC_6H_5)SO_3H$, durch Zersetzung des Baryumsalzes erhalten, bildet eine in Wasser sehr leicht lösliche, zähe, syrupartige, orangegelbe Masse, welche wahrscheinlich auch 1 Mol. Krystallphenol enthält. Das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_3O_2Cl(OC_6H_5)SO_3]_2Ba.2C_6H_5OH$, erscheint aus heifsem Wasser in zarten, mikroskopisch kleinen, dunkelgelben Nädelchen. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_3O_2Cl(OC_6H_5)SO_3Ag$ $.C_6H_5OH$, krystallisirt aus heifsem Wasser in zarten, dunkelgelben Nadeln. Essigsaures Blei fällt aus dem Natriumsalz nicht das *Bleisalz*, sondern eine Doppelverbindung desselben mit *Bleiacetat*, $[C_{10}H_3O_2Cl(OC_6H_5)SO_3]_2Pb.(C_2H_3O_2)Pb.2C_6H_5OH$. Analoge Verbindungen lassen sich mit anderen Phenolen, z. B. mit β-Naphtol, herstellen. — Durch achtstündiges Erhitzen des basischen oxychlornaphtochinonsulfosauren Natrons (1 Thl.) mit Acetylchlorid (3 Thle.) im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur entsteht *acetoxychlor-α-naphtochinonsulfosaures Natrium*, $C_{10}H_3O_2Cl(OCOCH_3)SO_3Na$, welches in hellgelben, kleinen Nädelchen krystallisirt, gegen Säuren sehr beständig ist, beim Erwärmen mit Alkalien aber in oxychlornaphtochinonsulfosaures und essigsaures Salz gespalten wird. Die Salze der Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfosäure (die freie Säure ist noch nicht näher untersucht) scheinen grofse Neigung zu haben, Doppelverbindungen zu bilden. *Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfosaures Silber-Silbernitrat*, $C_{10}H_3O_2Cl(OCOCH_3)SO_3Ag.2AgNO_3$, bildet feine, seideglänzende,

feurigrothe, in kaltem Wasser nicht unlösliche Nädelchen. Essigsaures Blei fällt aus der Lösung des Natriumsalzes ein *Bleisalz* aus von der Zusammensetzung $[C_{10}H_3O_2Cl(OCOCH_3)SO_3]_2Pb \cdot 2[(C_2H_3O_2)_2Pb]$, in kleinen, feurigdunkelrothen, seideglänzenden Krystallnädelchen. Mit Chlor*baryum* giebt das Natronsalz einen hellrothen, amorphen Niederschlag, welcher beim Trocknen braunrothe Farbe annimmt, und aus heifsem Wasser in kleinen, braunen, nicht glänzenden Nädelchen krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $[C_{10}H_3O_2Cl(OCOCH_3)SO_3]_2Ba \cdot BaCl_2$. — Bei Einwirkung von Anilin (2 Mol.) auf dichlornaphtochinonsulfosaures Natron (1 Mol.) bildet sich *anilidochlor-α-naphtochinonsulfosaures Natrium*, welches in schönen, hellrothen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslichen Kryställchen erhalten wird. Die freie *Anilidochlor-α-naphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_3O_2Cl(NHC_6H_5)SO_3H$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schmilzt bei 190° und wird in dunkelrothen Blättchen erhalten, die sich beim Trocknen zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen Masse zusammenballen. Sie färbt, ebenso wie ihre löslichen Salze, Wolle und Seide auch ohne Beize schön roth, und sind diese Farben gegen Säuren beständig, ertragen aber die Einwirkung von Seife nicht. Das *Barymsalz*, $[C_{10}H_3O_2Cl(NHC_6H_5)SO_3]_2Ba$, ist ein schön carminrother, in kaltem und heifsem Wasser wenig löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Silbernitrat einen schön rothen Niederschlag des *Silbersalzes*. Ferner wurde ein *Doppelsalz*, $C_{10}H_3O_2Cl(NHC_6H_5)SO_3Ag \cdot Ag_2SO_4$, als prachtvoll feurigrother, krystallinischer Niederschlag erhalten. — Auch mit anderen primären und secundären Aminbasen wurden der Anilidoverbindung entsprechende Derivate der Dichlornaphtochinonsulfosäure erhalten, welche sämmtlich rothe Farbstoffe sind. Das *p-Toluidinderivat* ist hellroth und färbt Seide roth mit einem Stich ins Violett; das *o-Toluidinderivat* ist carminroth und färbt Seide hellroth; das *Xylidinderivat* ist ziegelroth und färbt Seide roth; das *Aethylanilinderivat* ist hellviolett und färbt Seide ebenso. — Die Entscheidung der Frage über die Constitution der *Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure* gelang nicht mittelst des versuchten

Ersatzes der Sulfogruppe durch Wasserstoff, noch auf dem Wege der Oxydation, da die Säure gegen Oxydationsmittel äufserst beständig ist, wohl aber durch Ueberführung der Säure in der Kalischmelze bei 220 bis 230° in *β-Oxyphtalsäure*; wodurch der Beweis geliefert ist, „dafs in der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure an dem einen Benzolring des Naphtalinkerns, nämlich an dem in der gebildeten Oxyphtalsäure erhaltenen, nur die Sulfogruppe, und an dem anderen Benzolring des Naphtalinkernes, wo sich auch die Chinonbindung befindet, die beiden Chloratome angelagert sind". Durch Sublimation der Säure wird das *β-Oxyphtalsäureanhydrid* in weifsen, glänzenden Krystallblättchen erhalten, welche aus farrnkrautartig oder federförmig vereinigten Nadeln zusammengesetzt sind, wie schon Baeyer[1]) angegeben. Die Krystalle schmelzen bei 167°. Die *β-Oxyphtalsäure* krystallisirt in farblosen, glänzenden, kurzen, meist zu Rosetten gruppirten, in Wasser und Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt; doch wird derselbe erheblich niedriger gefunden, wenn die Temperatur des Bades bei der Bestimmung langsam gesteigert wird. Das *Silbersalz*, $C_6H_3-OH(COOAg)_2$, bildet einen blendend weifsen, aus kleinen Nädelchen bestehenden, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. — Versuche von Ad. Claus und Cruisman, durch directes Sulfoniren des α-Dichlornaphtochinons zu der Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure zu gelangen, hatten negatives Resultat. Es entsteht vielmehr dabei sofort eine *Dichlor-α-naphtochinondisulfosäure*, welche, wie es scheint, auch aus der Monosulfosäure durch weiteres Sulfoniren gewonnen werden kann.

H. Zürcher[2]) hat nachgewiesen, dafs bei der *Oxydation* der *Chinolin-o-sulfosäure*, nach der zur Darstellung von Chinolinsäure von O. Fischer und Renouf[3]) gegebenen Vorschrift, neben dieser noch eine andere *Säure* erhalten wird, welche weifse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlösliche Krystallnadeln bildet, deren Analyse zu der Formel $C_7H_7NSO_6$ führte. Beim Erhitzen verkohlt die Säure ohne zu schmelzen.

---

[1]) JB. f. 1877, 765 ff. — [2]) Ber. 1888, 180. — [3]) JB. f. 1884, 776.

Aus ihrer neutralen Lösung fällen Silber- und Zinnlösungen weiſse Niederschläge. Verbindungen mit Mineralsäuren sind nicht zu erhalten. Durch die Analyse des Silbersalzes wurde die Säure als zweibasisch erkannt, sie enthält also jedenfalls COOH und SO_2OH. Wäre die Säure ein Pyridinderivat, etwa ein Zwischenproduct der Oxydation der Chinolinsulfosäure zu Chinolinsäure, so hätte sie beim weiteren Behandeln mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure geben müssen, was aber nicht der Fall war. Dagegen zerfällt die Säure bei der Destillation mit Kalk, unter Abspaltung von Kohlensäure, zum Theil in Anilin und o-Amidophenol und ist deshalb kein Pyridin-, sondern ein Benzolderivat. Sie erscheint hiernach als eine *Amidosulfobenzoësäure* (*Sulfanilcarbonsäure*) und zwar zufolge ihrer Bildung aus Chinolinsulfosäure als *benachbarte Amido-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3{\equiv}(-COOH, -NH_2, -SO_2OH)$. Dieselbe ist jedenfalls identisch mit der von Limpricht und v. Uslar[1]) beschriebenen Amidosulfobenzoësäure, welche durch Nitrirung und Amidirung aus m-Sulfobenzoësäure erhalten worden ist.

Ad. Claus[2]) theilt Untersuchungen zur Kenntniss der *Chinolinsulfosäuren* mit. Auf seine Veranlassung wurde von Lösche die *Chinolin-m-sulfosäure* synthetisch aus m-Amidobenzolsulfosäure, und ebenso die durch Sulfoniren aus dem Chinolin entstehende, von O. Fischer[3]) als die *Ana*verbindung angesprochene *Sulfosäure*, von Spies nach den Angaben von Lubavin[4]), Bedall und Fischer[5]), und von Riemenschmied[6]) dargestellt. Beide Säuren ergaben sich als nicht identisch, was mit den Angaben von Lellmann und Lange[7]) nicht in Einklang zu bringen ist, welche behaupteten, daſs die von ihnen synthetisch aus m-Amidobenzolsulfosäure dargestellte und die andererseits von La Coste[8]) aus dem Chinolin durch Sulfoniren dargestellte Säure identisch seien. Es gelang nun Huetlin, den Nachweis zu führen, daſs bei der Sulfonirung des

---

[1]) JB. f. 1858, 274. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 258. — [3]) JB. f. 1887, 1902. — [4]) JB. f. 1869, 708. — [5]) JB. f. 1882, 1081. — [6]) JB. f. 1883, 1318. — [7]) JB. f. 1887, 1004 f. — [8]) JB. f. 1887, 1900 ff.

Chinolins, je nach Umständen, bald die eine, bald die andere m-Sulfosäure in vorwiegender Menge, oder auch allein gebildet wird. Die von Spies dargestellte *Chinolin-m-sulfosäure* wird gewonnen, wenn die Sulfonirung des Chinolins mit einer rauchenden, etwa 10 bis 20 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure bei einer 125 bis 130° nicht überschreitenden Temperatur ausgeführt wird. Wird aber die Sulfonirung bei höherer Temperatur, nicht unter 170°, ausgeführt, so entsteht die m-Sulfosäure nicht, sondern man erhält bei 170 bis 180° ein Gemisch von nur Ortho- und Ana-Sulfosäure. Die drei Säuren lassen sich sowohl in freier Form, als auch in Form ihrer Kalk- oder Baryumsalze durch fractionirte Krystallisation trennen. Bei langsamem Krystallisiren scheiden sich zuerst die grofsen, glasglänzenden, monoklinen Krystalle des o-sulfosauren Kalksalzes mit 9 Mol. Wasser aus, dann folgen die kleinen Nadeln des anasulfosauren Kalkes mit 5 Mol. Wasser, und erst aus der ganz zu dickem Syrup concentrirten Mutterlauge erhält man die mikroskopisch kleinen, zu Wärzchen aggregirten Nadeln des m-sulfosauren Kalkes mit 4 Mol. Wasser. Die von G. Spies dargestellte Chinolin-m-sulfosäure ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen, glänzenden Nädelchen, sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich über 300° unter Aufblähen. Das *Natriumsalz*, $C_9H_6NSO_3Na . 3H_2O$, wird nur in körnigen Massen, das *Kaliumsalz*, $C_9H_6NSO_3K . 2H_2O$, in undeutlichen Krystallkrusten erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_6NSO_3)_2Ca . 4H_2O$, wird in kleinen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden, warzenförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen Gruppirungen, das *Baryumsalz*, $(C_9H_6N . SO_3)_2Ba . 4H_2O$, in weifsen, undeutlich krystallinischen Krusten, das *Silbersalz* in körnigen, in Wasser leicht löslichen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten, das *Bleisalz* als undeutlich krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das *Kupfersalz*, $(C_9H_6N . SO_3)_2Cu . 2H_2O$, als dunkelgrünes, nicht glänzendes, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver erhalten. — Das *Chinolin-m-sulfochlorid*, $C_9H_6NSO_2Cl$, durch Zusammenreiben der Salze mit Phosphorpentachlorid erhalten, bildet eine zähe, braune, in Aether und Chloroform kaum lösliche Masse, welche durch

Wasser sehr leicht zersetzt wird. Das *Chinolin-m-sulfamid*, $C_9H_6NSO_2NH_2$, durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids erhalten, ist ein in Aether, Alkohol, Chloroform leicht lösliches, bei 119° schmelzendes, weifses, krystallinisches Pulver. Aus dem Silbersalz der Chinolin-m-sulfosäure entstehen durch Umsetzung mit Halogenalkylen nicht die Ester, sondern, wie bei der p-Sulfosäure, die mit denselben isomeren Betaïne. *Chinolinäthyl-m-sulfobetaïn*, $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$, durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr auf 140° erhalten, bildet in Wasser leicht lösliche, bei 275° schmelzende, strahlig angeordnete Complexe von feinen Nadeln. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure und ebenso durch Umsetzung des Sulfochlorids mit Natriumalkoholat liefs sich das Betaïn nicht darstellen. Brom giebt mit einer wässerigen Lösung der Chinolin-m-sulfosäure in der Kälte ein nicht beständiges Additionsproduct, dagegen bei Wasserbadtemperatur ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, und ebenso sublimirendes, bei 255° schmelzendes *Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2N$. *Tribromchinolin*, $C_9H_4Br_3N$, wird durch Erhitzen der Chinolin-m-sulfosäure in wässeriger Lösung mit dem dreifachen Gewicht Brom in feinen, farblosen, bei 199° schmelzenden Nadeln erhalten. In der Kalischmelze liefert die Chinolin-m-sulfosäure ein *Oxychinolin*, dessen Schmelzpunkt noch nicht festgestellt werden konnte, während Lösche fand, dafs bei der gleichen Reaction aus Chinolin-ana-sulfosäure ein scharf bei 224° schmelzendes Oxychinolin erhalten wird. — Von Salzen der *Chinolin-o-sulfosäure* hat Spies folgende dargestellt: Das *Natriumsalz*, $C_9H_6NSO_3Na.5H_2O$, bildet schneeweifse, kleine Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_6NSO_3K.2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, farblosen, meist sternförmig gruppirten, kleinen Säulchen. Das *Bleisalz*, $(C_9H_6NSO_3)_2Pb$, wird in farblosen, in Wasser sehr schwer löslichen, seideglänzenden Krystallsäulchen erhalten. Das *Kupfersalz*, $(C_9H_6NSO_3)_2Cu.2H_2O$, bildet kleine, grüne Nadeln. Während die Chinolin-o-sulfosäure sich nicht direct bromiren läfst, werden bei der Einwirkung von Brom auf Chinolin-o-sulfosäureäther in Chloroform in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur Brom-

additionsproducte, sowie bei der Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Chinolin-o-sulfosäureäther in Chloroformlösung, bei 180° im geschlossenen Rohr, wird *Bromchinolin-o-sulfosäure*, $C_9H_5BrN-SO_3H$, erhalten, welche in glänzenden, prismatischen, in Aether, Chloroform, Benzol nicht, in Alkohol und Wasser schwer löslichen Säulen krystallisirt, die keinen Schmelzpunkt besitzen, und über 350° erhitzt, Zersetzung erleiden. Das *Natriumsalz*, $C_9H_5BrN-SO_3Na . H_2O$, krystallisirt in farblosen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, seideglänzenden Nadeln; das *Kaliumsalz* in blumenkohlartigen Aggregaten ohne Krystallwasser. Das *Calciumsalz* bildet aus feinen Nädelchen bestehende, warzenförmige Aggregate, das *Baryumsalz*, $(C_9H_5BrN-SO_3)_2Ba$, krystallinische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krusten. Das *Kupfersalz*, $(C_9H_5BrN)_2Cu . 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, in Wasser schwer löslichen, dunkelgrünen Prismen; das *Bleisalz* in farblosen, glänzenden, in Wasser schwer löslichen, meist zu Büscheln vereinigten Säulchen ohne Krystallwasser; das *Silbersalz* in feinen, in Wasser schwer löslichen, weifsen, lichtbeständigen, seideglänzenden Nadeln ohne Krystallwasser. Das *Bromchinolin-o-sulfochlorid*, $C_9H_5BrN-SO_2Cl$, bildet blumenkohlartig geformte, bei 88° schmelzende, gegen Wasser ziemlich beständige Massen. Das *Bromchinolin-o-sulfamid*, $C_9H_5BrN-SO_2NH_2$, krystallisirt in kleinen, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslichen, bei 185° schmelzenden, farblosen Nadeln. Der *Bromchinolin-o-sulfosäure-Aethyläther*, $C_9H_5BrN-SO_3C_2H_5$, durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten, bildet eine krystallinisch-strahlige, bei 98° schmelzende Kruste. Durch Einwirkung von Brom auf Bromchinolin-o-sulfosäure in wässeriger Lösung wurde ein in gelben, glänzenden Prismen krystallisirendes, bei 205° schmelzendes *Tribromchinolin* erhalten, welches von dem von Claus und Küttner[1]) bei der Einwirkung von Brom auf Chinolin-o-sulfosäure erhaltenen, in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 198° schmelzenden Tribromchinolin verschieden ist.

E. Nölting und J. Frühling[2]) haben die von E. Nölting

---

[1]) JB. f. 1886, 1594. — [2]) Ber. 1888, 3156.

und O. Kohn[1]) aus der p-Xylidinsulfosäure von der Constitution 1, 4, 2, 6 dargestellte *p-Xylochinolinsulfosäure*, $C_{11}H_{10}N(SO_3H)$, näher untersucht. Die Darstellung geschah durch Erhitzen von p-Xylidinsulfosäure (25 g) mit Nitrobenzol (15 g), Glycerin (40 g) und Schwefelsäure (60 g) und nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wurde so die *p-Xylochinolinsulfosäure* in Form von kurzen, weifsen Prismen erhalten, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser und verdünnter Essigsäure leicht löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{10}NSO_3)_2Ba . H_2O$, bildet kleine, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die zur Vergleichung aus der p-Xylidin-p-sulfosäure von der Constitution 1, 4, 2, 5 dargestellte Chinolinverbindung ähnelt ihrem Isomeren, ist aber schwieriger löslich. Das *Baryumsalz* bildet ziemlich leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser; das *Kaliumsalz* feine, weifse, wasserfreie Nadeln oder Blättchen. Beide Xylochinolinsulfosäuren oder ihre Salze liefern, mit überschüssigem Chlorammonium gemischt, bei der trockenen Destillation *p-Xylochinolin*. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde dieses p-Xylochinolin in eine Monosulfosäure übergeführt, welche sich als identisch erwies mit obiger, aus p-Xylidin-p-sulfosäure erhaltenen p-Xylochinolinsulfosäure.

Organometallverbindungen.

A. Marquardt und A. Michaelis[2]) untersuchten in Folge des von A. Michaelis[3]) geführten Nachweises, dafs dem Tellurtetrachlorid die Molekularformel $TeCl_4$ zukommt, ob sich das Tellur, ähnlich wie die Elemente der Kohlenstoffgruppe, auch mit vier einwerthigen organischen Radicalen vereinigen lasse. Es ergab sich aber bei der Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Tellur-*

[1]) JB. f. 1886, 1562. — [2]) Ber. 1888, 2042. — [3]) JB. f. 1887, 399.

tetrachlorid in ätherischer Lösung, dafs nur drei Chloratome desselben durch Aethyl ersetzt und *Tellurtriäthylchlorid*, $Te(C_2H_5)_3Cl$, gebildet wurde, welches in farblosen, bei 174° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Beim Behandeln desselben mit feuchtem Silberoxyd erhält man stark alkalisch reagirendes *Triäthyltellurhydroxyd* als weifse, zerfliefsliche Masse. Durch Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure wird dasselbe in das schon von Becker[1]) und Cahours[2]) dargestellte *Tellurtriäthyljodid*, $Te(C_2H_5)_3J$, übergeführt, welches in schönen, bei 92° schmelzenden, farblosen Prismen oder flachen Tafeln krystallisirt. Durch Behandeln mit Bromsilber wurde das Tellurtriäthylchlorid in *Tellurtriäthylbromid*, $Te(C_2H_5)_3Br$, übergeführt, welches in weifsen, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht löslichen, an der Luft zerfliefsenden, bei 162° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Die Darstellung eines Tellurtetraäthyls gelang auch nicht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtriäthylchlorid resp. Tellurtriäthyljodid, stets wurden die Zersetzungsproducte desselben, *Tellurdiäthyl* und Butan, dabei erhalten. Der Siedepunkt des *Tellurdiäthyls* wurde, entgegen den Angaben von Wöhler[3]) und Heeren[4]), welche denselben zu 82° bestimmt hatten, zu 137 bis 138° gefunden, und bildet das bei dieser Temperatur constant siedende Tellurdiäthyl eine nur schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch. Die Dampfdichte des Tellurdiäthyls wurde zu 6,432 gefunden (berechnet 6,475). Dafs dieser Siedepunkt des Tellurdiäthyls der richtige ist, geht auch aus den Siedepunkten des Schwefeläthyls und Selenäthyls hervor, nämlich Schwefeläthyl Siedepunkt 91°, Selenäthyl Siedepunkt 108°, Telluräthyl Siedepunkt 135,5°, während der früher angegebene Siedepunkt verlangt, dafs Telluräthyl niedriger siedet als Selenäthyl. — Bei der Einwirkung von *Chlor-* oder *Brombenzol* auf *Tellurtriäthylchlorid*, bei Gegenwart von metallischem Natrium, wurde endlich auch kein Tellurtetraphenyl erhalten.

---

[1]) JB. f. 1876, 467. — [2]) JB. f. 1865, 483; siehe auch die JB. f. 1877, 514 f. ausgezogene Abhandlung. — [3]) JB. f. 1852, 590 f. — [4]) JB. f. 1861, 565.

A. M. Comey und C. Loring Jackson[1]) berichteten über die Einwirkung von *Siliciumfluorid* auf *organische Basen. Trianilin-Disilicotetrafluorid*, $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$, wurde durch Ueberleiten von Siliciumfluorid über Anilin als weifse, lockere Masse erhalten, welche durch Waschen mit Ligroïn vom überschüssigen Anilin befreit und durch zweimalige Sublimation gereinigt wurde. Durch Sublimation von Anilinfluorsilicat wird es ebenfalls erhalten. Es bildet eine weifse, halbkrystallinische bis amorphe Masse, welche gegen 200° ohne zu schmelzen sublimirt, und ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch siedenden Alkohol wird es unter Bildung von Anilinfluorsilicat zersetzt. Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Kieselsäure und die Lösung hinterläfst beim Eindunsten Anilinfluorsilicat in schönen, weifsen, perlmutterglänzenden Schuppen. Durch Ammoniak wird es nach der Gleichung $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2 + 4NH_3 = (NH_3)_4(SiFl_4)_2 + 3C_6H_5NH_2$ zersetzt. Chlorwasserstoffsäure greift es nicht in der Kälte, wohl aber in der Hitze an, concentrirte Schwefelsäure macht Siliciumfluorid daraus frei. *Dianilin-Silicotetrafluorid*, $(C_6H_5NH_2)_4(SiFl_4)_2$, entsteht beim Einleiten von Anilindampf in einen mit Siliciumfluorid gefüllten Kolben und beim Erhitzen von Trianilindisilicotetrafluorid mit 1 Mol. Anilin im geschlossenen Rohr auf 150°. Es bildet ein weifses, nicht sublimirendes, sondern beim Erhitzen sich zersetzendes Pulver. Auch zersetzt es sich schon beim längeren Stehen in gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Anilin und Hinterlassung von reinem Trianilindisilicotetrafluorid; durch Wasser wird es unter Abscheidung von Kieselsäure angegriffen. — *Tri-o-toluidin-Disilicotetrafluorid*, $(C_7H_7NH_2)_3(SiFl_4)_2$, durch Einleiten von Siliciumfluorid in eine Lösung von o-Toluidin in Benzol dargestellt, ist ein ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung sublimirendes Pulver, ähnlich der Anilinverbindung. In heifsem Alkohol löst es sich und die Lösung hinterläfst o-Toluidinfluorsilicat in feinen Nadeln. *Tri-p-toluidin-Disilicotetrafluorid*, $(C_7H_7NH_2)_3(SiFl_4)_2$, wird analog der o-Verbindung dar-

[1]) Am. Acad. Proc. 23 (N. S. 15), 20.

gestellt und gleicht auch derselben in seinen Eigenschaften, ist aber weniger beständig als diese. — *Trimonochloranilin-Disilicotetrafluorid*, $(C_6H_4ClNH_2)_3(SiFl_4)_2$, entsteht beim Ueberleiten von Siliciumfluorid über p-Chloranilin, gleicht der Anilinverbindung in seinen Eigenschaften und bildet mit heifsem Alkohol eine Lösung von p-Chloranilinfluorsilicat. p-Bromanilin bildet mit Siliciumfluorid eine ähnliche Verbindung, dagegen verbindet symmetrisches Tribromanilin sich nicht mit Siliciumfluorid. — *Tridiphenylamin-Disilicotetrafluorid*, $[(C_6H_5)_2NH]_3(SiFl_4)_2$, wurde analog der o-Toluidinverbindung dargestellt; es bildet dicke, weifse Nadeln, welche durch Hitze in Siliciumfluorid und Diphenylamin zersetzt werden. Wasser scheint es ganz ebenso wie die Anilinverbindung zu zersetzen. — *Tridimethylanilin-Disilicotetrafluorid*, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_3(SiFl_4)_2$, ebenso dargestellt, bildet eine undeutlich krystallinische Masse, welche durch Hitze zersetzt wird und beim Behandeln mit Alkohol kein beständiges Fluorsilicat liefert. — *Trichinolin-Disilicotetrafluorid*, $(C_9H_7N)_3(SiFl_4)_2$, entsteht sowohl beim Einleiten von Siliciumfluorid in eine Lösung von Chinolin in Benzol, als auch beim Sublimiren von Chinolinfluorsilicat. Es krystallisirt in Nadeln, welche, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen, sublimiren, sowie durch Alkohol und Wasser zersetzt werden. — *Didimethylamin-Silicotetrafluorid*, $[(CH_3)_2NH]_4(SiFl_4)_2$, entsteht beim Mischen von trockenem Dimethylamin mit Siliciumfluorid; es ist eine weifse, der correspondirenden Anilinverbindung ähnliche, sehr unbeständige und sich bei gewöhnlicher Temperatur schon von selbst zersetzende Masse. Beim Sublimiren geht es über in *Tridimethylamin-Disilicotetrafluorid*, $[(CH_3)_2NH]_3(SiFl_4)_2$, welches ein weifses, zerfliefsliches, der correspondirenden Anilinverbindung im Aussehen und Verhalten beim Erhitzen sehr ähnliches, aber bei höherer Temperatur sublimirendes Pulver bildet. — Betreffs der Constitution dieser Siliciumtetrafluoride scheint die Annahme am meisten Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, dafs das Siliciumfluorid mit den Basen in diesen Siliciumtetrafluoriden eine Art von Salz bildet, dessen Stabilität mit der Beständigkeit der Salze der Basen Schritt hält, indem Anilin, die beiden Toluidine,

p-Chloranilin, Chinolin und Dimethylamin, welche beständige Salze bilden, auch Siliciumtetrafluoride liefern, welche sich ohne Zersetzung sublimiren lassen, während Diphenylamin und Dimethylanilin Verbindungen geben, die sich in der Hitze zersetzen.

J. Emerson Reynolds[1]) hat Seine Untersuchungen über Siliciumverbindungen und ihre Derivate[2]) fortgesetzt und im Verlauf derselben die Einwirkung von *Siliciumtetrabromid* auf *Allyl-* und *Phenylthiocarbamid* studirt. Bei der Reinigung des zu den folgenden Versuchen angewendeten Siliciumtetrabromids wurde ein neues *Chlorobromid* von der Formel $SiClBr_3$ erhalten, dessen Siedepunkt bei 141° liegt. Das zur Verwendung kommende Allylthiocarbamid (*Thiosinnamin*) wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf Allylthiocarbimid dargestellt, es schmolz bei 74°. Wie bei der Einwirkung von Siliciumtetrabromid auf Thiocarbamid 8 Mol. Thiocarbamid mit 1 Mol. Siliciumtetrabromid zu einer Octoverbindung zusammentreten, so entsteht auch bei der Einwirkung von *Siliciumtetrabromid* (1 Mol.) auf *Allylthiocarbamid* (8 Mol.) die *Octoverbindung*, $SiBr_4(SCN_2H_3C_3H_5)_8$. Dieselbe wurde durch Erhitzen von 9,28 g Allylthiocarbamid mit 3,5 g Siliciumtetrabromid im geschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben auf dem Dampfbade als hellgelbe, durchsichtige, dickflüssige, in Benzol schwer lösliche, in Alkohol und Wasser leicht lösliche und sich damit zersetzende Flüssigkeit erhalten. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Siliciumtetrabromid wird die Octoverbindung wahrscheinlich theilweise in eine Tetrathiocarbamidverbindung und andere Producte umgewandelt, welche noch nicht näher untersucht sind. Beim Erhitzen von 8 Mol. *Phenylthiocarbamid* (*Thiocarbanilamid*, 12,16 g) mit 1 Mol. *Siliciumtetrabromid* (3,5 g) im Kohlensäurestrom auf 100° wurde die entsprechende *Verbindung* $SiBr_4(SCN_2H_3C_6H_5)_8$ als harte, durchscheinende, glasige Masse erhalten, welche wenig löslich ist in heifsem Benzol, dagegen von Alkohol leicht gelöst und zersetzt wird. Eine dieser Monophenyloctothiocarbamid-

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 853; Chem. News 58, 283; Lond. R. Soc. Proc. 45, 37. — [2]) JB. f. 1887, 1916 f.

verbindung entsprechende Verbindung entstand auch beim Erhitzen von *Diphenylthiocarbamid* mit *Siliciumtetrabromid* als gelbliche, durch Wasser und Alkohol leicht zersetzliche Masse. Schliefslich wurde die Einwirkung von wasserfreiem Aethylalkohol auf *Octothiocarbamidsiliciumtetrabromid*, $(SCN_2H_4)_8SiBr_4$, untersucht und gefunden, dafs dabei Aethylbromid, Thiocyanat und Silicat gebildet werden, sowie dafs nur eine der Thiocarbamidgruppen der Zersetzung unterliegt, die anderen sieben Moleküle Thiocarbamid dagegen zur Bildung von *Tetrathiocarbamidammoniumbromid* und *Trithiocarbamidäthylbromid* dienen. Wird die Lösung von Octothiocarbamidsiliciumtetrabromid in Alkohol einige Zeit gekocht und rasch abgekühlt, so krystallisirt das *Tetrathiocarbamidammoniumbromid*, $(H_4N_2CS)_4H_4NBr$ oder $(H_5N_2CS)_4NBr$, in schönen, sternförmigen Gruppen feiner, seideglänzender Krystalle aus, welche bei 173 bis 174° schmelzen, bei 178 bis 180° sich zu zersetzen beginnen, in kochendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in Aether, Chloroform, Benzol fast unlöslich sind und durch Wasser theilweise zersetzt werden. Das so erhaltene Tetrathiocarbamidammoniumbromid erwies sich als vollständig identisch mit dem synthetisch aus Ammoniumbromid und Thiocarbamid dargestellten. — Von analogen Verbindungen wurden durch Einwirkung verschiedener Bromide, Jodide, Chloride (1 Mol.) auf *Thiocarbamid* (4 Mol.) folgende synthetisch erhalten: $(H_4N_2CS)_4H_4NJ$; $(H_4N_2CS)_4H_4NCl$; $(H_4N_2CS)_4H_3(CH_3)NBr$; $(H_4N_2CS)_4H_2(C_2H_5)_2NBr$; $(H_4N_2CS)_4H(C_2H_5)_3NBr$; $(H_4N_2CS)_4(C_2H_5)_4NBr$, welche sämmtlich der obigen Verbindung in Aussehen und Krystallform gleichen. Dagegen ergab es sich, dafs andere Amide, wie *Allyl-*, *Phenyl-*, *Diphenyl-*, *Acetylphenylthiocarbamid* sich nicht in analoger Weise wie das Thiocarbamid mit Ammoniumbromid verbinden. — Bei der Einwirkung von Silbernitrat in alkoholischer Lösung auf *Tetrathiocarbamidammoniumbromid* wurde die Verbindung $(H_4N_2CS)_2AgBr$ erhalten und analog durch Einwirkung von Thiocarbamid auf Silberbromid, -chlorid, -jodid, -cyanid die folgenden Verbindungen: $(H_4N_2CS)_2AgBr$; $(H_4N_2CS)_2AgCl$; $(H_4N_2CS)AgJ$; $(H_4N_2CS)_2AgCN$ dargestellt. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das

Tetrathiocarbamidammoniumbromid auskrystallisirt war, wurde nach Verdunsten des Alkohols und durch Behandeln des Rückstandes mit Aether das *Trithiocarbamidäthylbromid*, $(H_5N_2CS)_3BrC_2H_5Br$, in kurzen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen abgeschieden. In ähnlicher Weise scheinen auch die Verbindungen von Allyl- und Phenylthiocarbamid mit Siliciumtetrabromid durch Alkohol zersetzt zu werden.

Derselbe[1]) stellte *Siliciumtetraphenylamid*, $Si(NHC_6H_5)_4$, dar durch Einwirkung von Siliciumtetrabromid oder -tetrachlorid auf Anilin, im Ueberschufs in dem drei- oder vierfachen Volum Benzol gelöst. Nachdem das als Nebenproduct entstehende bromwasserstoffsaure resp. chlorwasserstoffsaure Anilin abfiltrirt, wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand einige Male aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Auf diese Weise läfst sich das *Siliciumtetraphenylamid* in kurzen, farblosen Prismen von beträchtlicher Gröfse erhalten, welche bei 136 bis 137° schmelzen, und ohne Zersetzung auf 210° erhitzt werden können. Wird Siliciumtetraphenylamid bei vermindertem Druck der Destillation unterworfen, so destillirt Anilin über, und es bleibt ein Rückstand, welcher die dem Carbodiphenylimid entsprechende *Siliciumverbindung* zu sein scheint.

A. Polis[2]) berichtete über *Derivate* des schon früher von Ihm dargestellten *Bleitetratolyls*[3]). Die äufserst dünnen Krystallnadeln des Bleitetratolyls, $Pb(C_7H_7)_4$, scheinen nach Messungen von Arzruni dem tetragonalen System anzugehören. Bei der Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Bleitetratolyl im geschlossenen Rohr bei 200° tritt Abspaltung der Tolylgruppen ein, es hinterbleibt Chlorblei und gechlortes Toluol. Kalte, concentrirte Salpetersäure zersetzt Bleitetratolyl unter Schwärzung, dagegen bildet sich beim Eintragen desselben in kochende Salpetersäure *Bleiditolylnitrat*, $Pb(C_7H_7)_2(NO_3)_2$, und Nitrotoluol. *Bleiditolylchlorid*, $PbCl_2(C_7H_7)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff als weifses, in Aether und Alkohol unlösliches, in

[1]) Chem. News 58, 272; Lond. R. Soc. Proc. 45, 39. — [2]) Ber. 1888, 3424. — [3]) JB. f. 1887, 1917 f.

Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol wenig lösliches, schon vor dem Schmelzen sich zersetzendes Pulver. *Bleiditolylbromid*, $PbBr_2(C_7H_7)_2$, durch Versetzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Bleitetrachlorid mit einer gleichen Bromlösung erhalten, gleicht dem Chlorid vollständig. In analoger Weise erhält man auch das *Bleiditolyljodid*, $PbJ_2(C_7H_7)_2$, als gelbes, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich leicht lösliches Pulver. Das *Bleiditolylnitrat*, $Pb(C_7H_7)_2(NO_3)_2 . 3H_2O$, dessen Darstellung schon oben erwähnt, stellt ein weifses, aus feinsten Nädelchen bestehendes Pulver vor, welches sich in vielem salpetersäurehaltigem Wasser löst, in Alkohol ebenfalls schwer löslich ist, und beim Erhitzen verpufft. *Basisches Bleiditolylnitrat*, $Pb(OH, NO_3)(C_7H_7)_2$, entsteht beim Fällen einer wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des normalen Nitrates mit Ammoniak als weifses, nicht krystallinisches, nicht schmelzendes, unter schwacher Verpuffung sich zersetzendes Pulver. *Bleiditolylacetat*, $Pb(C_7H_7)_2(C_2H_3O_2)_2 . 2H_2O$, durch Lösen von Bleitetratolyl in siedender Essigsäure dargestellt, besteht aus einem Aggregat kleiner, weifser, verfilzter Nädelchen, welche in essigsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind und bei 183,5° ohne Zersetzung schmelzen. *Bleiditolylformiat*, $Pb(C_7H_7)_2(CHO_2)_2$, ganz analog dargestellt, bildet schöne, weifse, bei 233° unter Schwärzung sich zersetzende Nadeln. *Bleiditolylchromat*, $Pb(C_7H_7)_2CrO_4$, fällt als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, gelbes Pulver beim Behandeln einer Lösung des Acetats mit Kaliumdichromat nieder. *Bleiditolylsulfid*, $PbS(C_7H_7)_2$, wurde beim Behandeln einer Lösung des Bleiditolylacetats mit Schwefelwasserstoffwasser als gelblichweifser Niederschlag erhalten. Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt es in kleinen, durchsichtigen, hellgelben, in Alkohol und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol sehr leicht löslichen, am Licht sich zersetzenden Blättchen, welche bei 90° sich zu bräunen beginnen, und bei 98° eine schwarze, geschmolzene Masse bilden, die bei noch höherem Erhitzen sich unter Hinterlassung von reinem Schwefelblei noch weiter zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten gelang es p-Ditolyl nachzuweisen.

A. Marquardt[1]) hat Seine Untersuchungen über *Wismuthalkyle*[2]) fortgesetzt. Die Dampfdichte des *Wismuthmethyls* fand Er 9,14 (Bestimmung in Xyloldampf) und 8,99 (Bestimmung in Brombenzoldampf), während dieselbe zu 8,75 berechnet wurde. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholischen Lösungen der Körper CH_3BiO und $(CH_3)_2BiOH$ entstehen die den Oxyden entsprechenden *Schwefelverbindungen* des Wismuthmethyls: CH_3BiS und $(CH_3)_4Bi_2S$ als orangegelbe, in Schwefelammonium leicht lösliche, und durch Säuren daraus wieder fällbare Niederschläge. Die Darstellung von Wismuthalkalien von höherem Kohlenstoffgehalt gelang nicht durch Einwirkung von Alkylbromid auf eine Wismuthnatriumlegirung unter Zusatz von Essigäther, sondern dieselben mufsten nach dem Vorgange von Frankland und Duppa[3]) aus den entsprechenden Zinkverbindungen dargestellt werden. Zu dem Ende wurde zunächst ein Gemisch von 50 g Isobutyl- resp. Isoamyljodid und 10 g Essigäther mit 0,25 Proc. Natriumamalgam behandelt und das hierbei entstehende Quecksilberalkyl durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck von den Kohlenwasserstoffen getrennt. Das *Quecksilberisobutyl* siedet bei 70 mm Druck bei 140°, das *Quecksilberisoamyl* bei 172°, während das Diisobutyl unter gleichem Druck bei 100° und das Diisoamyl bei 130° siedet. Die Ueberführung der Quecksilberalkyle in die entsprechenden Zinkverbindungen gelang durch Erhitzen derselben mit Zink im geschlossenen Rohre auf 130° und wurden derart durch fractionirte Destillation im Wasserstoffstrome das *Zinkisobutyl* und *Zinkisoamyl* als farblose, bei 185° resp. 210° siedende, an der Luft stark rauchende, sich aber nicht entzündende Flüssigkeiten erhalten. Das *Wismuthtriisobutyl*, $Bi(C_4H_9)_3$, liefs sich aus dem Zinkisobutyl durch Einwirkung von Bromwismuth als farblose, schwere Flüssigkeit von schwachem, an die Butylverbindungen erinnerndem Geruch gewinnen. Dasselbe raucht an der Luft und verbrennt mit dunkelgelber Flamme. Bei gewöhnlichem Druck

---

1) Ber. 1888, 2035. — 2) JB. f. 1887, 1921 f. — 3) Ann. Chem. 130, 122, in den JB. nicht übergegangen.

läfst es sich nicht destilliren und siedet auch im Vacuum unter partieller Zersetzung und Wismuthabscheidung. Brom wirkt auf Wismuthtriisobutyl unter Bildung von *Wismuthdiisobutylbromid*, $(C_4H_9)_2BiBr$, ein, welches weifse, tafelförmige, in Alkohol und Petroleumäther leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle bildet, die beim Liegen an der Luft oder Erwärmen zu Wismuthoxyd verbrennen. *Wismuthisobutyldibromid*, $(C_4H_9)BiBr_2$, entsteht bei der Einwirkung von Bromwismuth auf Wismuthisobutyl in honiggelben, anscheinend monoklinen, in Aether schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen, an der Luft sich nicht verändernden, bei 124° schmelzenden Prismen. Jodäthyl resp. Jodmethyl addirt das Wismuthisobutyl ebenso wenig wie die anderen Alkyle. — Das *Wismuthtriisoamyl*, $Bi(C_5H_{11})_3$, analog dargestellt, bildet eine farblose, schwach rauchende, nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit, die sich ebensowenig destilliren läfst, wie die Butylverbindung. Dasselbe giebt, in Petroleumätherlösung mit Brom behandelt, weifse, in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Krystalle von *Wismuthdiisoamylbromid*, und beim Behandeln mit Bromwismuth in ätherischer Lösung *Wismuthmonoamyldibromid* in gelben, pulverigen Massen. Hiernach lassen sich die Wismuthalkyle leicht durch Wechselwirkung von Bromwismuth und Zinkalkyl darstellen. Das beständigste aller Wismuthalkyle ist das Wismuthmethyl; bei zunehmendem Kohlenstoffgehalte des Alkyls nimmt die Affinität desselben zu Wismuth ab. Die Wismuthalkyle addiren nicht die Halogene, sondern bilden mit diesen Dialkylwismuthhalogene. Sie vereinigen sich ferner nicht mit den Jodalkylen zu den Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumverbindungen analoger Substanzen, sondern sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Jodalkyle indifferent. Bei hoher Temperatur setzen sie sich damit unter Bildung von Monoalkylwismuthdijodid und Kohlenwasserstoffen um.

C. W. Blomstrand[1]) hat die in Seiner Untersuchung[2]) „Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels“ kurz erwähnten, von Ihm dargestellten *Platin-*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 345, 352 und 523. — [2]) JB. f. 1883, 31 f.

verbindungen des *Aethylsulfids* näher beschrieben. In Betreff der hieran geknüpften allgemeinen theoretischen Erörterungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die krystallographische Untersuchung der Verbindungen ist von M. Weibull ausgeführt. *Platoäthylsemidisulfinchlorid* (*α-Chlorid*), Pt=[–Cl, {–S$(C_2H_5)_2$–S$(C_2H_5)_2$Cl}], durch Einwirkung von 2 Mol. Aethylsulfid auf Platochlorkaliumlösung dargestellt, bildet hochgelbe, monokline, bei 81° schmelzende Krystalle. Das Axenverhältnifs ist $a : b : c = 1,5876 : 1 : 1,2610$ und der Winkel $\hat{\beta} = 86^{\circ} 4'$. Das *Platoäthylsulfinchlorid* (*β-Chlorid*), Pt=[–S$(C_2H_5)_2$Cl, –S$(C_2H_5)_2$Cl], wird durch Behandeln des α-Chlorids mit weiteren 2 Mol. Aethylsulfid in grünlichgelben, bei 106° schmelzenden, monoklinen Tafeln erhalten, deren Axenverhältnifs $a:b:c = 1,5567 : 1 : 1,2961$ und der Winkel $\hat{\beta} = 82^{\circ} 44'$ beträgt. *Platoäthylsulfinbromid*, Pt[S$(C_2H_5)_2$Br]$_2$, wurde aus der Sulfatlösung mit Bromkalium in grofsen, rothgelben, bei 118° schmelzenden, monoklinen Krystallen mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 1,5072 : 1 : 0,98239$ und dem Winkel $\hat{\beta} = 87^{\circ} 25'$ dargestellt. Das *Platoäthylsulfinjodid*, Pt[S$(C_2H_5)_2$J]$_2$, bildet, analog wie das Bromid dargestellt, grofse, dunkelrothe, monokline, bei 136° schmelzende Krystalle, deren Axenverhältnifs $a : b : c = 1,4714 : 1 : 0,9885$ und deren Winkel $\hat{\beta} = 89^{\circ} 43'$ beträgt. *Platoäthylsulfinchlorplatinit*, Pt=[–S$(C_2H_5)_2$–Cl, Cl–, –S$(C_2H_5)_2$–Cl, Cl–]=Pt, wurde bei der Einwirkung von 1 Mol. Aethylsulfid auf Platochlorkalium als gelbes, in Alkohol unlösliches Pulver erhalten. *Platoäthylmethylsulfinchlorid*, Pt=[–S$(C_2H_5)_2$Cl, –S$(CH_3)_2$Cl], entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Methylsulfid auf das Sulfinchlorid und bildet ein schweres, nach dem Erkalten fest werdendes Oel. Die aber stets weich bleibende Masse schmilzt sehr leicht, während das Platosulfinchlorid des Aethyls bei 106°, dasjenige von Methyl bei 159° schmilzt. *Platoäthylpropylsulfinchlorid*, Pt=[–S$(C_2H_5)_2$Cl, S$(C_3H_7)_2$Cl], entsteht, analog der vorigen Verbindung, durch Versetzen von Platoäthylsulfinchlorid mit 2 Mol. Normalpropylsulfid; es bildet einen kaum erstarrenden Syrup. *Platoäthylpropylsulfinjodid*, Pt=[–S$(C_2H_5)_2$J, –S$(C_3H_7)_2$J], wurde aus der Wasserlösung des vorigen Chlorids mit Jodkalium dargestellt und aus Chloroform-

lösung mit Alkohol in kleinen, glänzenden, lichtrothgelben Krystallen gefällt. *Platoäthylsulfinnitrit*, Pt=[-S$(C_2H_5)_2$-ONO, -S$(C_2H_5)_2$-ONO], krystallisirt aus Chloroform in ziemlich grofsen, rein weifsen, in kaltem Wasser kaum löslichen, rhombischen Krystallen. *Platoäthylsulfinsulfat*, Pt=[-S$(C_2H_5)_2$O-, -S$(C_2H_5)_2$O-]=SO_2 . 7 H_2O, entstand aus dem Chlorid beim Zusammenreiben mit Silbersulfat unter Wasser in grofsen, kurzen und dicken, flächenreichen, nicht wie die Haloïdverbindungen glänzenden Krystallen. *Platoäthylsulfinphosphat*, [Pt 2 S$(C_2H_5)_2]_3(O_3PO)_2$ oder $(PtS_2C_8H_{20})_3$ $(O_3PO)_2$. 4 H_2O, wurde aus dem Chloride mit Silberphosphat als gelbliche, dicke, syrupöse, nicht krystallisirende Masse gewonnen. Ebenso wie das *Phosphat*, ist auch das *Nitrat* leicht löslich, doch läfst dieses sich krystallisirt erhalten. Schwerer löslich, also auch direct als Fällungen zu erhalten, sind das *Chromat*, welches aus Chloroform in kleinen, glänzenden, rothen Krystallen abgeschieden wird, und das ein weifses, krystallinisches Pulver bildende *Oxalat*. Zur Darstellung obiger Verbindungen wurde meistens das Platoäthylsulfinsulfat verwendet, dessen Lösung nicht allein mit den Haloïdsalzen, sondern auch mit den freien Haloïdsäuren Fällungen der entsprechenden Haloïdverbindungen, mit freier salpetriger Säure solche von Nitrit giebt. Das Platoäthylsulfinsulfat giebt ferner mit Cyankalium eine weifse, im Ueberschufs unter vollständiger Zersetzung leicht lösliche, mit Blutlaugensalz eine starke, weifse, mit Ammoniumoxalat eine weifse, mit Kaliumchromat eine rothe Fällung. Brom fällt ein braunes Oel, woraus beim Lösen in Alkohol Krystalle von *Tetrabromid* erhalten werden. Mit Barythydrat aus der Sulfatlösung oder mit Silberoxyd aus der Chloridlösung erhält man eine gelbliche, stark alkalisch reagirende Lösung des *Sulfinhydrates*. Die gar zu leichte Zersetzbarkeit der Disulfinverbindungen macht ihr genaueres Studium unmöglich. — Von Verbindungen mit vierwerthigem Platin wurden dargestellt das Chlorochlorid: *Platinäthylsulfinchlorid*, Cl_2Pt=[-S$(C_2H_5)_2$Cl, -S$(C_2H_5)_2$Cl], in hochgelben, kleinen, triklinen, bei 175° unter Zersetzuug schmelzenden Tafeln und Prismen; das Bromobromid: *Platinäthylsulfinbromid*, Br_2Pt[S$(C_2H_5)_2$Br$]_2$, in rothen, prismatischen, monoklinen Kry-

stallen mit einem Prismenwinkel von 88° 30′; das *Bromochlorid*, $Br_2Pt[S(C_2H_5)_2Cl]_2$, in gelbrothen Krystallen, und das *Jodid*, $J_2Pt[S(C_2H_5)_2J]_2$, welches aus Chloroform in hübschen, dichroïtischen, im durchfallenden Lichte dunkelrothen, im reflectirten Lichte schwarzblauen, bei 104° schmelzenden Prismen mit einem Prismawinkel von 90° (nach Messungen von Rudelius) krystallisirt.

Claes Enebuske[1]) hat die entsprechenden[2]) *Platinverbindungen* des *Methylsulfids* dargestellt. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Methylsulfid auf Platochlorkalium wurde bei gewöhnlicher Temperatur ein lichtrother, körniger, in Chloroform unlöslicher Körper erhalten, geschah aber die Einwirkung bei 50 bis 60°, so entstanden zwei gelbe Verbindungen, welche theils citronengelbe, durchsichtige, monokline, theils schwefelgelbe, undurchsichtige, quadratische Krystalle bildeten. Es entstehen hier also drei Isomere von der allgemeinen Formel $PtCl_2 + 2\,S(CH_3)_2$. Das *α-Chlorid*, $Pt[S(CH_3)_2]_2Cl_2$, scheidet sich aus Chloroform in citronengelben, durchsichtigen, bei 159° schmelzenden, monosymmetrischen Krystallen ab. Das *β-Chlorid*, $Pt[S(CH_3)_2]_2Cl_2(+CHCl_3)$, wird aus Chloroform in lichtgelben, quadratischen, unter Verlust von 1 Mol. Krystallchloroform bald matt werdenden, bei 159° schmelzenden Tafeln erhalten. Die Gleichheit der Schmelzpunkte beider Chloride macht die Selbstständigkeit dieses letzteren Chlorides vielleicht aber zweifelhaft und handelt es sich bei demselben vielleicht nur darum, dafs je nach der Temperatur sich chloroformfreie Krystalle in gröfserer oder geringerer Menge neben den chloroformhaltigen abscheiden. Das *rothe*, *amorphe Chlorid*, welches bei gewöhnlicher Temperatur stets zuerst entsteht und erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen auf 50 bis 60° in das gelbe Chlorid übergeht, zeichnet sich nicht nur durch seine gänzliche Unlöslichkeit, sondern auch durch seine Beständigkeit gegen chemische Agentien, wie Silbersalz und Methylsulfid, aus. Ueber die rationelle Zusammensetzung des Körpers lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Das *Bromid*, $Pt[S(CH_3)_2]_2Br_2$, wurde

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 358. — [2]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

aus dem Sulfat oder Nitrat mit Bromkalium in hochgelben, monoklinen Krystallen erhalten. Das *Jodid*, $Pt[S(CH_3)_2]_2J_2$, bildet, ebenso wie das Bromid dargestellt, mit diesem isomorphe, rubinrothe Krystalle, welche bei 172° sich zu zersetzen beginnen. Aus den Haloïdsalzen mit Silbersulfat entsteht das *Sulfat*, $Pt[S(CH_3)_2]_2O_2SO_2 . 2H_2O$, in gelblichen, bei 91° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Krystallkrusten. Das *Nitrat*, $Pt[S(CH_3)_2]_2(ONO_2)_2$, läſst sich, wie das vorige Salz, aus dem Chlorid darstellen; es stellt bräunliche, bei 156° unter Zersetzung schmelzende Krusten von kleinen Nadeln vor. Das *Nitrit*, $Pt[S(CH_3)_2]_2(ONO)_2$, wurde aus der Lösung des Sulfates mit Kaliumnitrit in geringer Menge in rein weiſsen, wie die Haloïdverbindungen in Chloroform löslichen, kleinen Tafeln abgeschieden. Das *Chromat*, $Pt[S(CH_3)_2]_2O_2CrO_2$, erhält man aus dem Sulfat mit Kaliumchromat als rothbraune, in Wasser schwer, in Alkohol und Chloroform nicht lösliche Fällung. Natriumphosphat und -diborat geben ebenfalls in concentrirter Lösung mit dem Sulfate Fällungen. Das *Hydrat*, $Pt[S(CH_3)_2]_2(OH)_2$, aus Sulfatlösung mittelst Barytwasser abgeschieden, bildet eine gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit und bei freiwilligem Verdunsten einen bräunlichen, halb festen Rückstand. Durch Aufnahme von Kohlensäure geht es in das *Carbonat* über. — Das *Platomethyldisulfin*, $Pt[S(CH_3)_2]_4$, das dem gesättigten Platodiammin, $Pt(NH_3)_4$, entsprechende Radical, scheint etwas gröſsere Beständigkeit zu zeigen, als die übrigen Alkyldisulfine. 7,8 g des *Chlorids* $Pt[S(CH_3)_2]_2Cl_2$, mit 40 ccm Wasser und 2 Mol. Methylsulfid geschüttelt, bilden anfangs eine wachsähnliche Masse und endlich eine schwach gelbliche Lösung. Die farblose Lösung des entsprechenden, durch Zersetzung mit Silbersulfat erhaltenen Sulfats giebt mit Chlorkalium keine Fällung, mit Bromkalium nach einiger Zeit, mit Jodkalium sofort Fällungen des Bromides resp. Jodides von $Pt[S(CH_3)_2]_2$. Das in Wasser leicht lösliche Chlorid des Tetrasulfins ist also relativ beständig. Auch beim Erhitzen der Sulfatlösung auf 80° giebt Chlorkalium keine Fällung, aber sogleich nach längerem Erhitzen nahe zum Kochen, wobei die Gruppen $2(CH_3)_2S$ völlig abgeschieden werden. Bei freiwilligem Ver-

dunsten der Chloridlösung an der Luft scheidet sich allmählich das Chlorid mit 2 Mol. $(CH_3)_2S$ ab. Die aus Lösungen des Sulfats und Nitrats sich zuletzt absetzenden Krystalle bestehen wenigstens zum Theil aus unzersetztem Salz mit 4 Mol. $(CH_3)_2S$. Hiernach scheinen die Alkylsulfide auch darin dem Ammoniak zu ähneln, dafs sie neben den sozusagen zweigliederigen Verbindungen des Platosums (mit $2\,R_2S$) auch viergliederige (Disulfine mit $4\,R_2S$) geben, wenn diese auch bei weitem nicht die Beständigkeit der entsprechenden Diammine (mit $4\,NH_3$) besitzen. — *Radical* $Pt(CH_3)_2S$, Platosemimethylsulfin (?). Bei Versuchen, das Doppelsalz des gewöhnlichen Chlorids mit Platinchlorür darzustellen, wurde stets ein Salz mit $3(CH_3)_2S$ auf 2 Pt erhalten, und diese Verbindung dann später durch Behandeln von 3 Mol. $Pt[S(CH_3)_2]_2Cl_2$ mit einer Lösung von 1 Mol. K_2PtCl_4 bei Kochhitze dargestellt. Sie bildet ein gelbes, in Wasser und Chloroform unlösliches Pulver, welchem Enebuske die Formel $Pt{=}[-S(CH_3)_2-Cl, Cl-, -S(CH_3)_2-Cl, Cl-(CH_3)_2S-]{=}Pt$ zuschreibt. — *Platinicum*-Verbindungen: *Radical*, $Pt[S(CH_3)_2]_2$, *Platinmethylsulfin.* Als in Chloroform schwer löslich scheiden sich die Haloïdverbindungen beim Behandeln der Chloroformlösung des Platosalzes mit dem betreffenden Halogen sofort aus. Das *Chlorid*, $Cl_2Pt{=}[-S(CH_3)_2Cl, -S(CH_3)_2Cl]$, ist ein gelbes, bei 218° ohne zu schmelzen sich zersetzendes Krystallpulver. Das *Bromchlorid*, $Br_2Pt[S(CH_3)_2Cl]_2$, ist orangegelb. Das *Bromid*, $Br_2Pt[S(CH_3)_2Br]_2$, bildet rothbraune, monokline Krystalle. Das *Jodochlorid*, $J_2Pt[S(CH_3)_2Cl]_2$, und das *Jodobromid*, $J_2Pt[S(CH_3)_2Br]_2$, sind grünlichschwarze, glänzende Krystallpulver. Das *Jodid*, $J_2Pt[S(CH_3)_2J]_2$, ist ein glänzendes, fast schwarzes Krystallpulver.

C. Rudelius[1]) stellte *Platinsulfinverbindungen* des *Propyls* und *Isopropyls* dar, und zuerst solche mit zweiwerthigem Platin, mit dem Radical *Semidisulfin*, $Pt{=}[=S(C_3H_7)_2-S(C_3H_7)_2]$, oder *Sulfin*, $Pt{=}[-S(C_3H_7)_2, -S(C_3H_7)_2]$. Von Chloriden, $Pt[S(C_3H_7)_2Cl_2]$, wurden drei Isomere aus dem Normalpropyl erhalten. Das *α-Chlorid*, *Platosemidipropylsulfinchlorid*, $Pt{=}[-Cl, -S(C_3H_7)_2$

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 497.

$-S(C_3H_7)_2-Cl]$, entstand bei Einwirkung von 2 Mol. Propylsulfid auf eine Platochlorkaliumlösung. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen, rothgelben, asymmetrischen, bei 46⁰ schmelzenden, in Aether und absolutem Alkohol leicht, in Chloroform äufserst leicht löslichen Krystallen. Das *β-Chlorid*, *Platopropylsulfinchlorid*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2Cl, -S(C_3H_7)_2Cl]$, liefs sich aus dem vorigen durch Behandeln mit 2 Mol. Propylsulfid derart erhalten, dafs das Product mit Silbersulfat behandelt und aus der Lösung des Sulfats dann das β-Chlorid mit Chlorkalium abgeschieden wurde. Dasselbe bildet monosymmetrische, lichtgelbe, prismatische, bei 86⁰ schmelzende, in warmem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Von β-Verbindungen mit zwei Alkylen wurde das *Platosäthylpropylsulfinjodid*, $Pt=[-S(C_2H_5)_2J, -S(C_3H_7)_2J]$, durch Behandeln von α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Aethylsulfid derart dargestellt, dafs das sogleich erhaltene Chlorid zuerst ins Sulfat übergeführt, die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und danach mit Jodkalium ausgefällt wurde. Es bildet rothe, prismatische, bei 115⁰ schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Weibull dem rhombischen System angehören, und das Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}7270 : 1 : 4{,}1729$ besitzen. *Platopropylisopropylsulfinjodid*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2J, -S(C_3H_7)_2J]$, liefs sich in derselben Weise aus α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Isopropylsulfid in dünnen, langen, prismatischen, wahrscheinlich rhombischen, bei 131⁰ schmelzenden Krystallen erhalten. In ähnlicher Weise wurde auch aus α-Aethylsulfinchlorid und Isopropylsulfid das *Platosäthylisopropylsulfinjodid*, $Pt=[-S(C_2H_5)_2J, -S(C_3H_7)_2J]$, in kurzen, dicken Krystallen dargestellt. Das *dritte Chlorid*, von Rudelius als *Platodipropylsulfinchloroplatinit*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2-S(C_3H_7)_2-Cl, Cl-, -S(C_3H_7)_2-S(C_3H_7)_2-Cl, Cl-]=Pt$, aufgefafst, wurde durch Auflösen des ursprünglichen Chlorids in wasserhaltigem Alkohol, Abdampfen und Umkrystallisiren in lichtgelben, dünnen, schlecht ausgebildeten, rhombischen, bei 63⁰ schmelzenden, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Krystallblättern erhalten. Aus dem α-Chlorid wurden bei unvollständiger Zersetzung zwei gemischte Verbindungen, ein basisches α-Chlorid und ein α-Jodchlorid erhalten. Das *Semidi-*

sulfinoxychlorid, Pt=[–Cl, –S$(C_3H_7)_2$–S$(C_3H_7)_2$–OH], entstand aus dem α-Chlorid mit 1 Mol. KOH in Alkohollösung als langsam krystallinisch erstarrende Masse. Das *Semidisulfinjodochlorid*, Pt=[–Cl, –S$(C_3H_7)_2$–S$(C_3H_7)_2$–J], wurde aus dem α-Chlorid mit 1 Mol. Jodkalium in wässeriger Lösung bei gelindem Erwärmen in langen, prismatischen, in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslichen Krystallen gewonnen. Von Bromiden und Jodiden existirt, wie sonst gewöhnlich, nur eine, von Rudelius zu den β-Derivaten gezählte Form. *Platopropylsulfinbromid*, Pt=[–S$(C_3H_7)_2$Br, –S$(C_3H_7)_2$Br], entsteht aus der Sulfatlösung mit Bromkalium oder direct aus Platochlorkalium mit Propylsulfid in langen, braungelben, rhombischen, in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslichen, bei 105° schmelzenden Prismen. *Platopropylsulfinjodid*, Pt=[–S$(C_3H_7)_2$J, –S$(C_3H_7)_2$J], bildet lange, rothe, rhombische, bei 133° schmelzende Prismen. Bezüglich der directen Entstehung der Haloïdverbindungen glaubt Rudelius in dem Umstande, dafs die Reaction um so leichter vor sich geht, je schwächer der Salzbildner ist, die Ursache zu finden, warum beim Bromid und Jodid das zweite Isomere fehlt. Wegen der festeren Bindung des Chlors an Platin kann bei der Einwirkung des Sulfides, indem die immer mögliche Semidisulfinbildung vorgezogen wird, das eine Chloratom intact bleiben, während beim Brom und Jod beide Atome sogleich abgeschieden werden. Das *α-Nitrit*: *Platopropylsemidisulfinnitrit*, Pt=[–ONO, –S$(C_3H_7)_2$ –S$(C_3H_7)_2$ONO], wurde aus Kaliumplatonitritlösung mittelst 2 Mol. Propylsulfid in kleinen, sechsseitigen, rein weifsen, rhombischen (?), in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht löslichen, bei 210° unter Zersetzung schmelzenden Prismen gewonnen. Das *β-Nitrit*: *Platopropylsulfinnitrit*, Pt=[–S$(C_3H_7)_2$ONO, –S$(C_3H_7)_2$ONO], entstand aus β-Sulfatlösung mittelst Kaliumnitrit in grofsen, vierseitigen, weifsen, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslichen, bei 195° schmelzenden Tafeln. Das *α-Nitrat*: *Platopropylsemidisulfinnitrat*, Pt=[–ONO_2, –S$(C_3H_7)_2$–S$(C_3H_7)_2$$ONO_2$], aus dem α-Chlorid mit Silbernitrat in Alkohollösung dargestellt, schmilzt bei etwa 70° und scheint in Wasser fast unlöslich zu sein. Wird dasselbe längere Zeit auf dem Wasserbade gelinde er-

wärmt, so geht es in *basisches α-Nitrat*: *Semidisulfinoxynitrat*, $Pt=[-OH, -S(C_3H_7)_2-S(C_3H_7)_2ONO_2]$, über, welches blafsgelbe, bei 145° schmelzende Krystalle bildet. Daneben wird noch eine andere Verbindung von der Formel $(HO)_2Pt=[-S(C_3H_7)_2ONO_2, -S(C_3H_7)_2ONO_2]$ als ein in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether nicht lösliches Oel abgeschieden. Mit starker Salzsäure entsteht daraus das normale Tetrachlorid, $Cl_2Pt[S(C_3H_7)_2]_2Cl_2$. Das *β-Nitrat*: *Platopropylsulfinnitrat*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2ONO_2, -S(C_3H_7)_2ONO_2]$, bleibt beim Behandeln von *β*-Sulfatlösung mit Baryumnitrat als bräunlich gefärbte, dicke, in Alkohol, Aether, Chloroform lösliche Flüssigkeit zurück. Das *β-Sulfat*: *Platopropylsulfinsulfat*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2O-, -S(C_3H_7)_2O-]=SO_2$, entsteht beim Behandeln von *α*-Sulfinchlorid mit Silbersulfat unter vorherigem Zusatz von 2 Mol. Propylsulfid, also unter Bildung des Disulfinsulfats, in leicht löslichen, lichtgelben, schief abgestumpften Prismen. Das *β-Chromat*: *Platopropylsulfinchromat*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2O-, -S(C_3H_7)_2O-]CrO_2$, wird aus *β*-Sulfatlösung mittelst Kaliumchromat in rothen, kurz prismatischen Krystallen gefällt. Das *β-Oxalat*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2O-, -S(C_3H_7)_2O-]C_2O_2$, entsteht als krystallinische Fällung aus concentrirter *β*-Sulfatlösung mit Ammoniumoxalat. Das *β-Rhodanid*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2SCN, -S(C_3H_7)_2SCN]$, wird aus dem *β*-Sulfat mit Rhodankalium in dicken, schiefen, undeutlichen Krystallen erhalten. *Platopropylsulfinchloroplatinit*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2Cl_2-, -S(C_3H_7)_2Cl_2-]Pt$, entsteht aus der Wasserlösung des *β*-Sulfates mit Platochlorkalium in dünnen, glänzenden, fast quadratischen, in Alkohol unlöslichen, bei 185° schmelzenden Tafeln des rhombischen Systems. Das *Jodoplatinit*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2J_2-, -S(C_3H_7)_2J_2-]Pt$, gewinnt man aus dem in Alkohol gelösten Jodide mittelst der äquivalenten Menge von Platojodkalium in Wasserlösung in kleinen, dunkelrothen, bei 161° schmelzenden, prismatischen Krystallen. Das *Chloromercurat*, $Pt=[-S(C_3H_7)_2Cl_2-, -S(C_3H_7)_2Cl_2-]Hg$, entsteht aus der Alkohollösung des Platinsalzes und Quecksilberchlorid in äquivalenten Mengen in lichtgelben, bei 82° schmelzenden, rhombischen Krystallen mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}55431 : 1 : 0{,}59096$. — Verbindungen des vierwerthigen Platins mit dem Radical *Platinpropylsulfin*, $Pt\equiv[=S(C_3H_7)_2, =S(C_3H_7)_2]$.

Das *Chlorid*, $Cl_2Pt{=}[-S(C_3H_7)_2Cl, -S(C_3H_7)_2Cl]$, bildet, aus dem α- oder β-Chlorid mit Chlorwasser erhalten, lange, hochgelbe, monokline, bei 139° schmelzende, in kochendem Alkohol und in Chloroform lösliche Prismen. Das *Bromid*, $Br_2Pt{=}[-S(C_3H_7)_2Br, -S(C_3H_7)_2Br]$, zeigt lange, dunkelrothe, bei 141° schmelzende, monokline Prismen. *Bromochlorid*, $Br_2Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$ und *Chlorobromid*, $Cl_2Pt[S(C_3H_7]_2Br]_2$, aus dem β-Chlorid mit Bromwasser resp. dem Tetrachlorid mit 2 Mol. Bromkalium dargestellt, bilden rothgelbe, prismatische, bei 129° schmelzende Krystalle. Ein *Jodid*, $J_2Pt[S(C_3H_7)_2J]_2$, resp. *Chloro-* und *Bromojodid* liefsen sich nicht erhalten. Das *basische Nitrat*: *Oxynitrat*, $(HO)_2Pt[S(C_3H_7)_2ONO_2]_2$, als Zersetzungsproduct des β-Nitrates schon oben erwähnt, wurde auch als Endproduct erhalten beim Versuche, das gesättigte Nitrat aus Tetrachlorid mit 4 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung darzustellen. Das Tetrachlorid der entsprechenden Ammoniakbase giebt in derselben Weise mit Silbersalz in wässeriger Lösung das *basische Nitrat* $(HO)_2Pt[NH_3ONO_2]_2$. — Verbindungen des Isopropylsulfides mit zweiwerthigem Platin: *Platoisopropylsulfinchlorid*, $Pt{=}[-S(C_3H_7)_2Cl, -S(C_3H_7)_2Cl]$, aus Platochlorkalium mit dem Sulfide dargestellt, bildet zolllange, in Aether und Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche, gelbe, trikline, bei 163° schmelzende Krystalle. Das *Bromid*, $Pt[S(C_3H_7)_2Br]_2$, analog erhalten, zeigt rothgelbe, monokline, bei 174° schmelzende Krystalle. Das *Jodid*, $Pt[S(C_3H_7)_2J]_2$, gewinnt man analog in kurzen, dicken, rothen, bei 176° schmelzenden Krystallen. Das *Rhodanid*, $Pt[S(C_3H_7)_2SCN]_2$, entsteht aus Platorhodankalium direct in wahrscheinlich triklinen, in Alkohol und Chloroform leicht löslichen, bei 102° schmelzenden Krystallen. Das *Nitrit*, $Pt[S(C_3H_7)_2ONO]_2$, gleichfalls direct aus dem Kaliumplatonitrit und dem Sulfide gewonnen, bildet farblose, kurze, trikline, bei 210° ohne zu schmelzen sich zersetzende Prismen. Die Darstellung des Sulfats und Nitrats gelang nicht, da das Chlorid bei Zusatz von 2 Mol. Sulfid weder von Silbernitrat, noch von Silbersulfat zersetzt wird. Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt das Isopropylsulfin darin, dafs in keiner Weise mit Chlor und Brom, wohl aber mit Jod sich vierwerthige Verbin-

dungen daraus erhalten lassen. So entsteht aus Kaliumplatinjodid mit 2 Mol. Sulfid das *Platinisopropylsulfinjodid*, $J_2Pt[S(C_3H_7)_2J]_2$, in hübschen, dichroïtischen, im durchfallenden Lichte dunkelrothen, im reflectirten Lichte violetten, in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslichen, bei 139° schmelzenden Krystallen.

Hjalmar Loendahl[1]) stellte *Platinsulfinverbindungen* des *Butyls*, *Isobutyls* und *Benzyls* dar. Verbindungen des Normalbutyls mit zweiwerthigem Platin sowie dem Radical *Semidisulfin*, $Pt{=}[-S(C_4H_9)_2{-}S(C_4H_9)_2-]$, oder *Sulfin*, $Pt{=}[-S(C_4H_9)_2, -S(C_4H_9)_2]$. Wie vom Normalpropyl, so erhält man auch vom Butyl drei isomere Chloride, die sich theils durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether, theils durch ihre Schmelzpunkte von einander unterscheiden, indem die leichter schmelzbaren auch leichter löslich sind. Das *α-Chlorid*: *Platobutylsemidisulfinchlorid*, $Pt=[-Cl, -S(C_4H_9)_2 -S(C_4H_9)_2Cl]$, entsteht als Hauptproduct bei der Darstellung aus Platochlorkalium mit 2 Mol. Butylsulfid; es bildet grofse, orangegelbe, ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösliche, bei 40° schmelzende Krystalle. Das *β-Chlorid*: *Platobutylsulfinchlorid*, $Pt{=}[-S(C_4H_9)_2Cl, -S(C_4H_9)_2Cl]$, wird aus Platochlorkalium mit 2 Mol. Butylsulfid, bei Gegenwart von Alkohol, gewonnen in vierseitigen, bei 77° schmelzenden, asymmetrischen Tafeln, deren Farbe lichtergelb ist als bei der α-Verbindung, ins Grünliche übergehend. Das dritte Chlorid, *Disulfinchloroplatinit*, $Pt{=}[-S(C_4H_9)_2 -S(C_4H_9)-Cl-Cl-, -S(C_4H_9)_2-S(C_4H_9)_2-Cl-Cl-]=Pt$, entsteht direct neben dem α-Chlorid oder aus Disulfinchlorid (mit 4 Mol. Butylsulfid) und Platochlorkalium. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum fest, schmilzt bei 17 bis 20° und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Platosulfinbromid*, $Pt[S(C_4H_9)_2Br]_2$, aus dem Sulfat mit Bromkalium oder direct aus Platobromkalium erhalten, bildet braungelbe, bei 65° schmelzende, rhombische Tafeln; das *Sulfinjodid*, $Pt[S(C_4H_9)_2J]_2$, dunkelrothe, bei 67° schmelzende, rhombische Tafeln. Das *Sulfinnitrit*, $Pt[S(C_4H_9)_2ONO]_2$, wird direct aus Kaliumplatonitrit in

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 512.

dicken, farblosen, bei 193° schmelzenden, rhombischen Krystallen gewonnen. Das *Semidisulfinnitrat*, Pt=[–ONO$_2$, –S(C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$ ONO$_2$], erhält man aus dem α-Chlorid mit Silbernitrat als syrupdicke Flüssigkeit. — In Betreff der vom Radical Disulfin, Pt=[–S (C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$–], sich ableitenden Verbindungen gilt dasselbe wie beim Propyl und den übrigen Alkylen. Das *Chlorid* ist ölig und zersetzt sich äufserst leicht mit Silbersalz. Das *Sulfat* ist am beständigsten. Das *Nitrit* fehlt gänzlich. Von Verbindungen des Normalbutyls mit vierwerthigem Platin ist nur das aus dem α- oder β-Chlorid in kaum mefsbaren, kleinen, gelben Krystallen erhaltene *Tetrachlorid*, Cl$_2$Pt =[S(C$_4$H$_9$)$_2$ Cl]$_2$, näher untersucht. — Verbindungen des Isobutyls mit zweiwerthigem Platin: Von den Chloriden Pt[S(C$_4$H$_9$)$_2$Cl]$_2$ sind zwei bekannt. Bei directer Bildung in wässeriger Lösung entsteht die leichter schmelzbare und leichter in Aether lösliche α-Verbindung, bei Gegenwart von Alkohol diese ebenfalls, jedoch daneben die schwerer schmelzende und schwerer lösliche β-Verbindung. Das *α-Chlorid*: *Platoïsobutylsemidisulfinchlorid*, Pt=[–Cl, –S(C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$Cl], bildet dünne, vierseitige, bei 83° schmelzende, rhombische Tafeln, das *β-Chlorid*: *Platoïsobutylsulfinchlorid*, Pt=[–S(C$_4$H$_9$)$_2$Cl, –S(C$_4$H$_9$)$_2$Cl], schiefe, vierseitige, grünlichgelbe, bei 139° schmelzende, monokline Tafeln. Letzteres giebt mit Krystallchloroform resp. Krystallschwefelkohlenstoff Verbindungen mit 1 Mol. Krystallchloroform resp. 1 Mol. Krystallschwefelkohlenstoff und mit 2 Mol. Krystallchloroform. Das *Sulfinbromid*, Pt[S(C$_4$H$_9$)$_2$Br]$_2$, erhält man aus dem β-Sulfat mit Bromkalium in dünnen, sechsseitigen, bei 143 bis 144° schmelzenden Tafeln. Das *Sulfinjodid*, Pt[S(C$_4$H$_9$)$_2$J]$_2$, bildet rothe, sechsseitige, rhombische, bei 187° schmelzende Tafeln. Das *α-Nitrit*: *Semidisulfinnitrit*, Pt=[–ONO, –S(C$_4$H$_9$)$_2$–S(C$_4$H$_9$)$_2$–ONO], wird aus Kaliumplatonitrit mit dem Sulfide als sehr kleine, vierseitige, wahrscheinlich rhombische, bei 183° unter Zersetzung schmelzende Tafeln gewonnen. Das *β-Nitrit*: *Sulfinnitrit*, Pt[S(C$_4$H$_9$)$_2$ONO]$_2$, entsteht aus dem β-Sulfat mit Kaliumnitrit in farblosen, rhombischen, bei 195° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln. Das *α-Chloronitrat*: *Semidisulfinchloronitrat*, Pt=[–Cl,

$-S(C_4H_9)_2-S(C_4H_9)_2-ONO_2]$, wurde aus dem α-Chlorid mittelst 2 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung in kleinen, schiefen, vierseitigen, in Chloroform und Aether leicht löslichen Tafeln erhalten. Das *β-Nitrat*: *Sulfinnitrat*, $Pt[S(C_4H_9)_2-ONO_2]_2$, bildet, aus dem β-Chlorid mit Silbernitrat in Alkohollösung gewonnen, farblose, schief abgestumpfte, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Prismen, deren Axenverhältnifs nach Weibull $a : b : c = 0{,}8054 : 1 : 0{,}9836$ beträgt. Das *β-Sulfat*: *Sulfinsulfat*, $Pt{=}[-S(C_4H_9)_2O-, -S(C_4H_9)_2O-]SO_2 . 2H_2O$, gewinnt man aus dem β-Chlorid mit Silbersulfat in Wasserlösung in farblosen, kleinen, in Alkohol und Chloroform leicht löslichen Prismen mit schief abgestumpften Enden. Das *β-Chromat*: *Sulfinchromat*, $Pt{=}(-S(C_4H_9)_2O-, -S(C_4H_9)_2O-]CrO_2$, aus dem β-Sulfat mit Kaliumchromat gefällt, bildet rothe, wohl ausgebildete, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche, bei 154° schmelzende Prismen. Das *Platoïsobutylsulfinhydrat*, $Pt[S(C_4H_9)_2OH]_2$, entsteht beim Fällen der Schwefelsäure des β-Sulfats mit Barymhydrat; die Lösung reagirt alkalisch, scheint aber nicht Kohlensäure aufzunehmen. Salzsäure fällt daraus das Chlorid. Das *Sulfinsulfid* wurde aus der Sulfatlösung mit Schwefelkalium als braune, ölige, allmälig erhärtende Fällung abgeschieden. Die Disulfinverbindungen scheinen noch unbeständiger zu sein als beim Normalbutyl. — Verbindungen mit vierwerthigem Platin: *Platinisobutylsulfinchlorid*, $Cl_2Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2$, bildet gelbe, sechsseitige, dicke, bei 162° schmelzende Tafeln; das *Bromid*, $Br_2Pt[S(C_4H_9)_2Br]_2$, rubinrothe, monokline, bei 184° schmelzende Prismen oder Tafeln; das *Bromchlorid*, $Br_2Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2$, rothgelbe, monokline, bei 170° schmelzende Prismen. Das *Chlorobromid*, $Cl_2Pt[S(C_4H_9)_2Br]_2$, wurde durch Behandeln von trockenem β-Bromid mit Chlor in monoklinen, bei 164° schmelzenden Prismen erhalten. Das *Superjodid*, $J_2Pt[S(C_4H_9)_2J]_2 . J_2$, entsteht aus dem Jodid durch Behandeln mit Jod, in grofsen, dunkel gefärbten Prismen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod verlieren und bei 110° in das β-Jodid übergehen. Das *Superjodochlorid*, $J_2Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2 . J_2$, erhält man aus dem β-Chlorid durch Behandeln mit Jod in grofsen, dunklen, schief abge-

stumpften, schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod abgebenden Prismen. *Diplatinisobutylsulfinjodochlorid*, J Pt $[S(C_4H_9)_2Cl]_2$, J Pt $[S(C_4H_9)_2Cl]_2$, entsteht ebenfalls aus dem β-Chlorid beim Behandeln mit Jod in Chloroformlösung als rothgelbes Krystallpulver, welches aus Alkohol und Chloroform in grofsen, sechsseitigen Tafeln krystallisirt, auch beim gelinden Erhitzen nicht zersetzt wird. — Bei den Verbindungen des Benzyls mit Platin sind isomere Formen nicht beobachtet. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin: *Platobenzylsulfinchlorid*, $Pt[S(C_6H_5CH_2)_2Cl]_2$, entsteht aus Platochlorkalium mit Benzylsulfid in grünlichgelben, 1 Mol. Krystallchloroform enthaltenden, bei 159° schmelzenden Krystallen. Das *Bromid*, $Pt[S(C_6H_5CH_2)_2Br]_2$, wird in gleicher Weise aus Platobromkalium in bei 139° schmelzenden Krystallen mit 1 Mol. Krystallchloroform und 1 Mol. Krystallalkohol gewonnen. Das *Jodid*, $Pt[S(C_6H_5CH_2)_2J]_2$, bildet schiefe, vierseitige, rothe, bei 129° schmelzende Prismen; das *basische Nitrat*, $Pt{=}[-S(C_6H_5CH_2)_2OH, -S(C_6H_5CH_2)_2ONO_2]$, eine in Aether und Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche, syrupöse Masse, die durch Zersetzen des Nitrates aus dem Chlorid mit Silbersalz erhalten wird; das *Nitrit*, $Pt[S(C_6H_5CH_2)_2ONO]_2$, direct mit Kaliumplatonitrit erhalten, bei 126° schmelzende Krystalle mit 2 Mol. Krystallchloroform. Das *Sulfat* konnte aus dem Chlorid mit Silbersulfat nicht gewonnen werden. — Von Verbindungen mit vierwerthigem Platin wurde das *Chlorid*, $Cl_2Pt[S(C_6H_5CH_2)_2Cl]_2$, in hochgelben, bei 172° unter Schwärzung schmelzenden Prismen erhalten.

C. W. Blomstrand[1]) hat im Verein mit Rudelius endlich auch die Einwirkung von *Amylsulfid* auf *Platinverbindungen* studirt. Bei der Einwirkung von Amylsulfid auf Platosäthylsulfinchlorid und ebenso auf Platochlorkalium wurde anfangs statt des erwarteten Additionsproductes eine vollkommen chlorfreie Platosamylverbindung, das *Platosamylmercaptid*, $Pt[SC_5H_{11}]_2$, erhalten. Dieses, von den anderen Alkylsulfiden so ganz abweichende Verhalten des Amylsulfids wurde aber durch weitere

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 523.

Versuche dahin aufgeklärt, dafs das angewandte Amylsulfid nicht rein war, vielmehr aus Amylsulfhydrat bestand, wodurch sich die Bildung des Platosamylmercaptids nach den Gleichungen $Pt[S(C_2H_5)_2Cl]_2 + 2C_5H_{11}SH = Pt[SC_5H_{11}]_2 + 2HCl + 2S(C_2H_5)_2$ und $PtCl_2 + 2C_5H_{11}SH = Pt[SC_5H_{11}]_2 + 2HCl$ leicht erklären läfst. Bei der Anwendung von frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Amylsulfid stellte es sich heraus, dafs die Regel (directe Addition von Alkylsulfiden, ganz wie von Ammoniak zu Metallsalzen) beim Amylsulfid keine Ausnahme erleidet. Bei der Einwirkung von reinem Amylsulfid auf Platochlorkalium entstand auch hier, allerdings sehr langsam, das *Platosamylsemidisulfinchlorid*, $Pt{=}[-Cl, -S(C_5H_{11})_2-S(C_5H_{11})_2Cl]$, in wohl ausgebildeten, in Alkohol leicht löslichen, rothgelben Krystallen. Das *Jodid*, $Pt[S(C_5H_{11})_2J]_2$, durch Einwirkung von 2 Mol. Amylsulfid auf Platojodkalium dargestellt, bildet rothe, in Chloroform leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle. — Wird *α-Methylsulfinchlorid* mit 2 Mol. *Amylsulfid* versetzt, so erhält man eine schmierige Masse, welche, in Alkohol gelöst, lichtgelbe Krystallkrusten absetzt. Ob darin nun unter vollständiger Verdrängung des Aethylsulfides ein isomeres Platosamylsulfinchlorid, oder ein von Disulfinen verunreinigtes gemischtes Chlorid vorliegt, ist noch nicht entschieden.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

J. Messinger und C. Engels[1]) studirten die Einwirkung von gasförmigem *Phosphorwasserstoff* auf *Aldehyde* und *Ketonsäuren.* Die Entwickelung eines constanten Stromes von gasförmigem Phosphorwasserstoff gelang Ihnen durch Einwirkung von gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether des Handels auf Jod-

[1]) Ber. 1888, 326 und 2919.

phosphonium. Der so erhaltene Phosphorwasserstoff war nicht selbstentzündlich, entflammte aber beim Zusammenbringen mit rauchender Salpetersäure, wurde ebenfalls beim Durchleiten durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure selbstentzündlich und liefs sich von Silbernitrat und Chlorkalklösung vollständig absorbiren. Der bei der Zersetzung des Jodphosphoniums sich bildende Jodwasserstoff wird vollständig vom Aether zurückgehalten unter Bildung eines in diesem unlöslichen Oeles, welches sich als Additionsproduct von 2 Mol. *Aethyläther* mit 1 Mol. *Jodwasserstoff*, $[(C_2H_5)_2O]_2.HJ$, erwies. Ein ähnliches Additionsproduct von *Bromwasserstoff* und Aether wurde bei der Einwirkung dieser letzteren auf einander erhalten. Phosphorwasserstoff wirkt für sich allein nicht auf *Acetaldehyd* ein, wird aber gleichzeitig Phosphorwasserstoff und Salzsäuregas in Acetaldehyd eingeleitet, so durchsetzt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit feinen, sternförmig gruppirten Nädelchen und daneben wird ein auf dem Boden des Gefäfses sich ansammelndes Oel gebildet. Die Krystalle erwiesen sich als eine der von Girard[1]) durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aldehyd erhaltenen analogen Verbindung, nämlich als *Tetrahydroxäthylidenphosphoniumchlorid*, $(CH_3COH)_4.PH_4Cl$. Der Körper ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether, leicht löslich in Alkohol und fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen, weifsen, bei 112° schmelzenden Prismen von unangenehmem Geruch aus. Durch Wasser wird er unter Bildung eines widrig riechenden Productes zersetzt. Durch Behandeln desselben mit Kalilauge gelangt man zu dem Tetrahydroxäthylidenphosphin und dessen Hydrat. Das neben dem festen Chlorid sich bildende Oel ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, geruchlos, spaltet beim längeren Stehen Salzsäure und Aldehyd ab, wird durch Destillation zersetzt und besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $[(CH_3COH)_3HCl]_3.PH_3$. Durch Einleiten von Bromwasserstoff und Phosphorwasserstoff in mit viel Aether verdünnten Aldehyd wurde *Tetrahydroxäthylidenphosphoniumbromid*, $(CH_3{-}COH)_4$

[1]) JB. f. 1884, 1356.

$.PH_4Br$, in wohl ausgebildeten, quadratischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Bromids liegt bei 88°, genau in der Mitte zwischen dem des Jodids (64°) und dem des Chlorids (112°). Neben dem festen Oel bildet sich auch hier ein in Aether unlösliches und in Alkohol leicht lösliches Oel von der Zusammensetzung $[(CH_3COH)_3HBr]_3.PH_3$. — Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff in mit Aether verdünnten *Propionaldehyd* entstand *Tetrahydroxypropylidenphosphoniumchlorid*, $(CH_3-CH_2-COH)_4.PH_3.HCl$, welches in Aether unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich, in Alkohol leicht löslich ist, durch Wasser zersetzt wird, höchst unangenehmen Geruch besitzt und bei 128° schmilzt. *Tetrahydroxypropylidenphosphoniumbromid*, $(CH_3-CH_2-COH)_4.PH_4Br$, analog dargestellt, scheidet sich in feinen Nädelchen aus, welche in Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem Chlorid vollkommen gleichen. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 105 bis 106°, nahezu in der Mitte zwischen dem des Chlorids (128°) und dem des Jodids (95 bis 96°). — Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf *Isobutyraldehyd* resultirte kein fester Körper, sondern nur eine nicht näher untersuchte syrupöse, butterartige, in Aether lösliche Masse. — *Acroleïn* zeigte ebenfalls Aufnahme von Phosphorwasserstoff, doch gelang die Isolirung eines reinen Productes nicht. — Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf *Benzaldehyd* entsteht eine in feinen, bei 153° schmelzenden Nädelchen krystallisirende, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol fast unlösliche, in heifsem Wasser schwer lösliche Verbindung, welche im Gegensatz zu den Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit Aldehyden der Fettreihe keinen Chlorwasserstoff enthält, während doch die Gegenwart von letzterem bei ihrer Bildung nöthig zu sein scheint. Sie ist aus 4 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Phosphorwasserstoff, $(C_6H_5COH)_4.PH_3$, zusammengesetzt. *m-Nitrobenzaldehyd* liefert mit Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff einen pulverigen Körper von der Zusammensetzung $[C_6H_4{=}(-NO_2,-COH)]_4.PH_3$. — Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf *Zimmtaldehyd*

wurde kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge eines Reactionsproductes von Zimmtaldehyd mit Salzsäure einerseits und Zimmtaldehyd mit Phosphorwasserstoff andererseits erhalten. — *Salicylaldehyd* nimmt ebenfalls Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf, wobei eine syrupartige, zur Untersuchung nicht geeignete Masse entsteht. — Die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Ketonsäuren verläuft nicht in der gleichen Weise wie auf die Aldehyde. Während bei den Aldehyden eine bloſse Anlagerung von Phosphorwasserstoff stattfindet, verläuft bei der Ketonsäure die Reaction derart anders, daſs eine Condensation zwischen 3 Mol. Ketonsäure und 1 Mol. Phosphorwasserstoff unter Austritt von 3 Mol. Wasser stattfindet. So verläuft die Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf mit Aether stark verdünnte *Brenztraubensäure* nach der Gleichung $3\,CH_3{-}CO{-}COOH + PH_3 = C_9H_9O_6P + 3\,H_2O$. Dieses Brenztraubensäureproduct, $C_9H_9O_6P$, bildet feine, seideglänzende Nadeln, ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, löst sich in Ammoniak und Natronlauge, ohne aus den Lösungen durch Säuren wieder gefällt zu werden, widersteht der Oxydation mit salpetriger Säure, wird durch Kaliumpermanganat vollkommen zerstört und sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin eine Verbindung in schneeweiſsen, bei 132° schmelzenden, in Aether fast unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{27}H_{33}O_6N_3P = C_9H_9O_6P . 3\,C_6H_5NH.NH_2$. Diese Verbindung geht beim Behandeln mit weiterem Phenylhydrazin nach der Gleichung $C_9H_9O_6P + 6\,C_6H_5NHNH_2 = 3\,H_2O + PH_3 + 3\,C_{15}H_{16}N_4O$ in eine in rhombischen Tafeln krystallisirende *Verbindung*, $C_{15}H_{16}N_4O$, über, welche bei 162° schmilzt sowie in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heiſsem Alkohol leicht löslich ist. Der Körper $C_9H_9O_6P$ (1 Mol.) verbindet sich hier demnach mit 6 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 3 Mol. Wasser und 1 Mol. Phosphorwasserstoff. Anilin liefert mit dem Brenztraubensäurekörper $C_9H_9O_6P$ eine in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, bei 158° schmelzende, weiſse Krystalle bildende *Verbindung* $C_{21}H_{23}O_6N_2P$, welche 2 Mol. Anilin auf

1 Mol. $C_9H_9O_6P$ enthält: $C_{21}H_{23}O_6N_2P = C_9H_9O_6P + 2C_6H_5NH_2$. Ebenso giebt *Toluylendiamin* eine entsprechende, 2 Mol. Toluylendiamin auf 1 Mol. $C_9H_9O_6P$ enthaltende Verbindung. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf obige Anilinverbindung $C_{21}H_{23}O_6N_2P$ wurde unter Austritt von Phosphorwasserstoff eine in prachtvollen Nädelchen krystallisirende, bei 169° schmelzende *Verbindung*, $C_{24}H_{23}N_5O_2$, gebildet. Nach diesen Reactionen wird für die Verbindung $C_9H_9O_6P$ der Name *Phosphortrianhydrobrenztraubensäure*, für $C_{27}H_{33}O_6N_6P$=*Phosphortrihydrobrenztaubensäurehydrazid*, für $C_{21}H_{23}N_2O_6P$ = *Phosphortrihydrobrenztraubensäuredianilid*, für $C_{15}H_{16}N_4O$ = *Hydrazonbrenztraubensäurehydrazid* und für $C_{24}H_{23}N_5O_2$ = *Dihydrazonbrenztraubensäureanilid* vorgeschlagen. — Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff auf *Lävulinsäure* wurde ein Oel erhalten, welches unter Zersetzung destillirte, daher der weiteren Untersuchung widerstand. — Mit Ketonen und Carbonsäureäthern konnten keine positiven Resultate erhalten werden. Auf *Acetessigäther* und *Benzoylcarbonsäure* wirkt Phosphorwasserstoff nicht ein; dagegen absorbirt *Tribrombrenztraubensäure* reichlich Phosphorwasserstoff unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Das Product war *Phosphortrianhydrobrenztraubensäure* und erklärt sich die Bildung derselben in der Weise, dafs zunächst Brenztraubensäure neben Phosphortribromid entstanden, und Phosphorwasserstoff dann auf die Brenztraubensäure in der oben beschriebenen Weise einwirkte.

V. v. Zepharovich[1]) hat folgende *Phosphinsäuren* krystallographisch untersucht: *Oxyisoamylphosphinsäure*, $C_5H_{13}PO_4$, krystallisirt in monosymmetrischen, sehr dünnen, sechsseitigen Täfelchen mit vier ebenen Winkeln von 119° (vorn und rückwärts) und zweien von 122° (seitlich). Beobachtete Formen: (001)$0P$, (110)∞P, ($\bar{1}$01)$P\infty$; gemessene Winkel: (001):($\bar{1}$01) = 78° 41′ und (001):(110) = 82° 49′. *Oxyisobutylphosphinsäure*, $C_4H_{11}PO_4$, bildet rhombische Krystalle, deren Axenverhältnifs $\grave{a}:b:c$ = 0,9715 : 1 : 3,9383 beträgt. An Formen wurden beobachtet: (100)$\infty\bar{P}\infty$, (001)$0P$, (101)$\bar{P}\infty$, (111)P und (122)$\check{P}2$. Die Krystalle sind nach

1) Zeitschr. Kryst. 15, 231 bis 233.

(001) vollkommen spaltbar. Die Krystalle der *Oxyönanthylphosphinsäure*, $C_7H_{17}PO_4$, gehören dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 1{,}8442:1:1{,}9574$, der Winkel $\beta = 73^\circ 59'$. Beobachtete Formen: $(100)\infty P\infty$, $(001)0P$, $(\bar{3}01)3P\infty$, $(110)\infty P$, mit der Spaltbarkeit nach (001). Die Krystalle der *Oxypropylphosphinsäure*, $C_3H_9PO_4$, gehören gleichfalls dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 0{,}8766:1:?$, der Winkel $\beta = 71^\circ$. Die Krystalle bestehen aus vier- oder achtseitigen Täfelchen mit vorwaltendem $(001)0P$ und den Seitenflächen $(110)\infty P$, selten auch $(120)\infty P2$. Gemessene Winkel: $(001):(110) = 75^\circ 33'$, $(110):(1\bar{1}0) = 79^\circ 20'$, $(001):(120) = 79^\circ 56'$, $(120):(1\bar{2}0) = 60^\circ 35'$, $(120):(110) = 21^\circ 36'$. Durch die sehr weichen, biegsamen Täfelchen mit diagonal liegenden Auslöschungen sind keine optischen Axen sichtbar. Die hier untersuchten Säuren sind früher von Fossek[1]) dargestellt.

Norman Collie[2]) berichtete über eine neue Methode zur *Darstellung gemischter tertiärer Phosphine.* Er fand, dafs die quaternären Phosphoniumchloride beim Erhitzen eine Zersetzung erleiden derart, dafs Aethylen oder ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und das Hydrochlorid eines tertiären Phosphins gebildet wird. Ist mehr als eine Aethylgruppe in dem Phosphoniumchlorid vorhanden, so wird Aethylen gebildet und das Hydrochlorid des tertiären Phosphins, z. B. $(C_2H_5)_3(C_7H_7)PCl = (C_2H_5)_2(C_7H_7)PHCl + C_2H_4$; enthält das Phosphoniumchlorid aber nur eine Aethylgruppe, so entsteht neben Aethylen ein Gemisch zweier Hydrochloride, z. B. $2(C_2H_5)(CH_3)_3PCl = 2(C_2H_5)(CH_3)_2PHCl + C_2H_4$ und $(C_2H_5)(CH_3)_3PCl = (CH_3)_3PHCl + C_2H_4$. Diese Zersetzung der Phosphoniumchloride durch Hitze läfst sich vergleichen mit der Zersetzung der Ammoniumhydroxyde, während die Phosphoniumhydroxyde in der Art ihrer Zersetzung den correspondirenden Ammoniumchloriden gleichen. *Trimethyläthylphosphoniumchlorid,* aus dem Jodid dargestellt, welches einmal durch Einwirkung auf Jodäthyl auf Trimethylphosphin und dann auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyläthylphosphin

[1]) JB. f. 1884, 1359; f. 1886, 1607. — [2]) Chem. Soc. J. 53, 714.

als weifse, zerfliefsliche, krystallinische Masse erhalten wurde, zersetzt sich, über 300° erhitzt, in Aethylen und ein Gemisch von *Trimethyl-* und *Dimethyläthylphosphoniumhydrochlorid* nach den Gleichungen $(CH_3)_3(C_2H_5)PCl = (CH_3)_3PHCl + C_2H_4$ und $2(CH_3)_2(C_2H_5)PCl = 2(CH_3)_2(C_2H_5)PHCl + C_2H_4$. *Triäthylmethylphosphoniumchlorid*, aus dem Jodid dargestellt, zersetzt sich über 300° in Aethylen und *Diäthylmethylphosphoniumhydrochlorid*: $(C_2H_5)_3(CH_3)PCl = (C_2H_5)_2(CH_3)PHCl + C_2H_4$, welches beim Behandeln mit Natronhydrat bei 110 bis 112° siedendes *Diäthylmethylphosphin* lieferte. *Dimethyldiäthylphosphoniumchlorid*, aus dem Jodid bereitet, zersetzt sich beim Erhitzen in Aethylen und *Dimethyläthylphosphoniumhydrochlorid*, welches durch Natronhydrat in das bei 83 bis 85° siedende *Dimethyläthylphosphin* übergeführt wurde. — *Triäthylpropylphosphoniumchlorid*, durch Erhitzen von Triäthylphosphin mit Propylchlorid im geschlossenen Rohr auf 130° dargestellt, zersetzt sich beim Erhitzen in Aethylen und *Diäthylpropylphosphoniumchlorid*. Dieses, mit Natronhydrat behandelt, liefert bei 146 bis 149° siedendes *Diäthylpropylphosphin*. — *Triäthylisoamylphosphoniumchlorid*, durch Erhitzen von Triäthylphosphin mit Isoamylchlorid im geschlossenen Rohr auf 130° gewonnen, bildet eine sehr zerfliefsliche Masse, welche über 300° sich in Aethylen und *Diäthylisoamylphosphoniumhydrochlorid* zersetzt. Letzteres wird durch Natronhydrat in *Diäthylisoamylphosphin* übergeführt, welches eine farblose, nach Fuselöl riechende, langsam fliefsende, bei 185 bis 187° siedende Flüssigkeit vorstellt. — *Triäthylbenzylphosphoniumchlorid*, durch Erhitzen von Triäthylphosphin mit Benzoylchlorid erhalten, zersetzt sich weit über 300° erhitzt in Aethylen und *Diäthylbenzylphosphoniumhydrochlorid*, welches bei 250 bis 255° siedendes *Diäthylbenzylphosphin* liefert. Dasselbe bildet eine an der Luft stark rauchende und sich leicht oxydirende Flüssigkeit, welche durch Salpetersäure in *Diäthylbenzylphosphinoxyd* übergeführt wird. Dasselbe wird auch bereitet durch Erhitzen von Diäthyldibenzylphosphoniumhydroxyd: $(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2POH = (C_2H_5)_2(C_7H_7)PO + C_7H_8$, es siedet bei 328 bis 330° und krystallisirt in langen Nadeln. Natrium macht aus diesem Oxyd Diäthylbenzylphosphin frei. Das *Diäthylbenzylphosphinsulfid*,

durch Behandeln der ätherischen Lösung des Phosphins mit Schwefel gewonnen, bildet eine krystallinische, in Wasser unlösliche, bei 94 bis 95° schmelzende, bei 300 bis 310° unter theilweiser Zersetzung siedende Masse. *Diäthyldibenzylphosphoniumchlorid* zersetzt sich beim Erhitzen in Aethylen und *Monoäthyldibenzylphosphoniumhydrochlorid*, welches bei 320 bis 330° siedendes *Monoäthyldibenzylphosphin* als ölige, angenehm durchdringend riechende Flüssigkeit liefert. *Tribenzyläthylphosphoniumchlorid*, durch Erhitzen von *Dibenzyläthylphosphin* mit überschüssigem Benzylchlorid dargestellt, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich, wahrscheinlich ähnlich dem Trimethyläthylphosphoniumchlorid, in Aethylen, Stilben, Tribenzylphosphin und *Dibenzyläthylphosphoniumhydrochlorid* nach den Gleichungen $(C_2H_5)(C_7H_7)_3PCl = (C_7H_7)_3P + C_2H_4 + HCl$ und $2(C_2H_5)(C_7H_7)_3PCl = 2(C_2H_5)(C_7H_7)_2PHCl + C_{14}H_{12}$.

Derselbe[1]) untersuchte die Einwirkung von *Hitze* auf *Tetramethylphosphoniumsalze*. *Tetramethylphosphoniumjodid*, $(CH_3)_4PJ$, wurde nach dem Vorgang von Hofmann[2]) durch Erhitzen von Phosphoniumjodid mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 180° dargestellt. Beim Erhitzen über 300° zersetzt es sich in complicirter Weise unter Auftreten von freiem Jod und anderen Producten. *Tetramethylphosphoniumhydroxyd* zersetzt sich, wie Hofmann (l. c.) schon nachgewiesen, bei 115° nach der Gleichung $(CH_3)_4POH = (CH_3)_3PO + CH_4$ in Trimethylphosphinoxyd und Methan. Das so erhaltene *Trimethylphosphinoxyd* bildete eine zerfliefsliche, krystallinische, bei 214 bis 215° siedende, bei 137 bis 138° schmelzende Substanz, welche mit Platinchlorid ein in orangefarbenen Tafeln oder in nadelförmigen Krystallen krystallisirendes *Chloroplatinat*, $3(CH_3)_3PO . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$, lieferte. *Tetramethylphosphoniumchlorid*, durch Neutralisiren des Hydroxyds mit Salzsäure als äufserst zerfliefsliche, krystallinische, mit Platinchlorid ein in gelben Octaëdern krystallisirendes Chloroplatinat liefernde Masse erhalten, zersetzt sich beim Erhitzen über 300° nach der Gleichung $2(CH_3)_4PCl = 2(CH_3)_3HPCl + C_2H_4$. *Tetra-*

[1]) Chem. Soc. J. 53, 636. — [2]) JB. f. 1871, 758.

methylphosphoniumsulfat, durch Einwirkung von Silbersulfat auf das Jodid dargestellt, krystallisirt in sehr zerfliefslichen, dicken Nadeln, welche mit Aluminiumsulfat kein Doppelsalz bilden. Beim Erhitzen über 300° zersetzt es sich theils in bei 214,5° siedendes sowie bei 137,8° schmelzendes Trimethylphosphinoxyd und theils in bei 105° schmelzendes Trimethylphosphinsulfid. *Tetramethylphosphoniumbenzoat*, durch Neutralisiren des Hydroxyds mit Benzoësäure als leicht in Wasser lösliche und äufserst zerfliefsliche Masse erhalten, zersetzt sich zwischen 250 und 300° der Hauptsache nach in Trimethylphosphinoxyd und Methylphenylketon und zum kleineren Theil in Trimethylphosphinoxyd, Kohlensäure, Toluol nach den Gleichungen $(CH_3)_4P{-}COOC_6H_5 = (CH_3)_3PO + CH_3COC_6H_5$ und $(CH_3)_4P{-}COOC_6H_5 = (CH_3)_3PO + CO + C_6H_5{-}CH_3$ [1]). *Tetramethylphosphoniumacetat* zersetzt sich, dem Benzoat ähnlich, hauptsächlich in Trimethylphosphinoxyd und Aceton; daneben wurden Spuren von Trimethylphosphin und Aethylacetat beobachtet. Das *saure Tetramethylphosphoniumcarbonat* zerfällt etwas über 100° in Trimethylphosphinoxyd, Kohlensäure und Methan.

A. Schenk und A. Michaelis [2]) berichteten über *phosphorhaltige Derivate* des *Dimethylanilins* und über *Quecksilberdimethylanilin. Dimethylamidophosphenylchlorid*, $C_6H_4{=}[-N(CH_3)_2, -PCl_2]$, wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür (100 g) und Aluminiumchlorid (20 g) auf Dimethylanilin (70 g) als eine aus dünnen Tafeln bestehende, bei 60° schmelzende, schwach gelbe, in Petroleumäther schwer, in Aether leichter, in Benzol und Phosphorchlorür leicht lösliche, an der Luft zerfliefsliche Krystallmasse erhalten. Die wässerige Lösung liefert beim Eindampfen ein dickes Oel, welches beim Behandeln mit Natronhydrat oder Natroncarbonat *dimethylamidophosphenyligsaures Natrium*, $C_6H_4{=}[-N(CH_3)_2, -PO_2HNa] . 2\,H_2O$, in grofsen, wohl ausgebildeten Krystallen liefert. Die *dimethylamidophosphenylige Säure*, $C_6H_4{=}[-N(CH_3)_2, -PO_2H_2]$, wird durch Umwandlung des Natriumsalzes in das Bleisalz und Zersetzen desselben mittelst Schwefelwasser-

---

[1]) ? Die im Original gegebene Gleichung ist unrichtig (*F.*). — [2]) Ber. 1888, 1497.

stoff in weifsen, bei 162° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln gewonnen und wird beim Erhitzen der wässerigen oder der mit Salzsäure versetzten Lösung in Dimethylanilin und phosphorige Säure: $C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -P(OH)_2] + H_2O = C_6H_5N(CH_3)_2 + H_3PO_3$, zersetzt. Für sich erhitzt, zersetzt sich die Säure in Dimethylanilin, freien Phosphor und Phosphorwasserstoff: $3C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -PH_2] = 3C_6H_5N(CH_3)_2 + P_2 + PH_3$. *Dimethylamidophenylphosphinsäure*, $C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -PO(OH)_2]$, entsteht am besten durch Oxydation von dimethylphosphinigsaurem Natrium mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung als dicke, allmählich zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Säure bei 133°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfällt in wässeriger Lösung ebenso leicht wie die dimethylamidophosphenylige Säure. — *p-Quecksilberdimethylanilin* (*Dimethylamidoquecksiberdiphenyl*), $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$, wurde durch 24stündiges Erhitzen von p-Bromdimethylanilin (100 g) in Xylollösung (70 g) mit $1^1/_2$ procentigem Natriumamalgam, welches die doppelte der berechneten Menge an Natrium enthielt, unter Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. Essigester in glänzenden, schwach gelb gefärbten, bei 169° schmelzenden, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslichen Nadeln erhalten. Aus Benzol und einer Mischung von Alkohol und Benzol krystallisirt es stets mit 1 Mol. Krystallbenzol, aus Chloroform in farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche sich an der Luft leicht oberflächlich grün färben. Es löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Natronlauge als weifser, krystallinischer Niederschlag unverändert wieder ausgefällt. Durch Erhitzen mit Phosphorchlorür im geschlossenen Rohr auf 120° wurde es in Dimethylamidophosphenylchlorid übergeführt, welches sich mit dem durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phosphorchlorür erhaltenen als völlig identisch erwies, wodurch die Constitution dieser Verbindung $= C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -PCl_2]$ klar gestellt und nachgewiesen ist, dafs darin Phosphor und Stickstoff in p-Stellung zu einander stehen. — *Dimethylamidotriphenylphosphin*, $C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -P(C_6H_5)_2]$, entsteht durch Einwirkung von Natrium (das $1^1/_2$fache der be-

rechneten Menge) auf ein Gemisch von 1 Mol. Dimethylamidophosphenylchlorid in Benzollösung und 2 Mol. Chlorbenzol; es bildet durchsichtige, farblose, dem Triphenylphosphin sehr ähnliche, bei 152° schmelzende, in Benzol leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Krystalle, welche aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure schon durch Wasser wieder ausgefällt werden. Es vereinigt sich leicht mit Benzylchlorid und Jodalkylen und läfst sich ebenfalls leicht in das Oxyd und Sulfid überführen. *Hexamethyltriamidotriphenylphosphin*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$, schon früher von Hausmann[1]) dargestellt, wird auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethylamidophosphenylchlorids erhalten. Es bildet farblose, feine, an der Luft sich leicht blau färbende, bei 273° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol, Chloroform und in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Nadeln. — Schliefslich wurde auch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf *Diphenylamin* bei Gegenwart von Chlorzink im geschlossenen Rohr bei 250° untersucht und dabei ein dickes Oel erhalten, aus welchem durch Wasser eine weifse, pulverige Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NPO$ abgeschieden wird, welche Verbindung den Phosphor äufserst fest gebunden enthält, da sie sich nitriren und amidiren läfst, ohne den letzteren zu verlieren. Die hier entstehenden Verbindungen sind aber sämmtlich aufserordentlich schwer löslich und wurden meist nur im amorphen Zustande erhalten.

J. Weller[2]) hat Seine Untersuchungen über *Xylylphosphorverbindungen* und *Toluphosphinsäuren*[3]) fortgesetzt. Von den beiden durch Oxydation der α- und β-m-Xylylphosphinsäuren mit Kaliumpermanganat erhaltenen m-Toluphosphinsäuren, $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COOH, -PO(OH)_2]$, wurden noch folgende Derivate dargestellt: *Saures α-toluphosphinsaures Blei*, $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COOH, -POO_2Pb]$, entsteht durch Behandeln der freien Säure mit essigsaurem Blei und krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in durchsichtigen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln. *α-Toluphosphinsaures Silber*, $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COOAg, -PO(OAg)_2]$, durch Zusatz

[1]) JB. f. 1876, 799. — [2]) Ber. 1888, 1492. — [3]) JB. f. 1887, 1928 ff.

von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure dargestellt, bildet einen weifsen, amorphen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. *β-Toluphosphinsaures Silber*, $C_6H_3\equiv[-CH_3, -COOAg, -PO(OAg)_2]$, wird analog dem Silbersalz der *α*-Säure, dem es völlig gleicht, dargestellt. *β-Toluphosphinsäurechlorid*, $C_6H_3\equiv[-CH_3, -COCl, -POCl_2]$, wurde durch Fractionirung eines Gemisches von *β*-Toluphosphinsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (3 Mol.) als dicke, ölige, unter einem Druck von 147 mm bei 249° siedende, bei — 16° noch nicht fest werdende Flüssigkeit erhalten. *p-Xylylphosphorchlorür*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -PCl_2]$, entsteht bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Phosphorchlorür und p-Xylol als wasserhelle, das Licht stark brechende, bei 253 bis 254° siedende und bei — 30° zu farblosen Nadeln erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,25 bei 18°. *p-Xylylphosphortetrachlorid*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -PCl_4]$, durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorür gewonnen, bildet eine farblose oder schwach gelbe, krystallinische, bei etwa 60° schmelzende Masse, welche an der Luft stark raucht und mit Wasser in das *p-Xylylphosphoroxychlorid*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -POCl_2)$, übergeht. Dieses entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tetrachlorid: $C_8H_9PCl_4 + SO_2 = C_8H_9POCl_2 + SO_2Cl_2$, und bildet eine dickliche, farblose, bei 280 bis 281° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,31 bei 18°. *p-Xylylphosphinige Säure*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -P(OH)_2]$, wird durch Zersetzen des Chlorürs mit Wasser als schwer krystallisirende Masse gewonnen. *p-Xylylphosphinsäure*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2 - PO(OH)_2]$, entsteht beim Zersetzen des Tetrachlorids oder Oxychlorids mit Wasser in farblosen, bei 179 bis 180° schmelzenden, in Wasser mäfsig leicht, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen, beim Erhitzen in m-Phosphorsäure und p-Xylol zerfallenden Nadeln: $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -PO_3H_2] = C_6H_4(CH_3)_2 + HPO_3$. *Saures p-xylylphosphinsaures Kalium*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -PO_3HK]$, wird durch Neutralisiren eines Theiles der Säure mit Kalilauge und Zusatz eines Ueberschusses der Säure, Verdampfen und Behandeln der Krystalle mit Alkohol erhalten. *p-Xylylphosphinsaures Baryum*, $C_6H_3\equiv[=(CH_3)_2, -PO_3Ba]$, bildet weifse, perlmutterglänzende

Blättchen. *p-Nitroxylylphosphinsäure*, $C_6H_2 \equiv [=(CH_3)_2, -NO_2, -PO_3H_2]$, durch Behandeln der p-Xylylphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt, zeigt fast farblose, in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, bei 224° schmelzende Nadeln. *p-Toluphosphinsäure*, $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COOH, -CO_3H_2]$, entsteht bei der Oxydation der p-Xylylphosphinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung; sie krystallisirt in farblosen oder schwach gelb gefärbten, feinen, bei 278° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast unlöslichen Nadeln, welche sich beim Erhitzen in p-Toluylsäure und m-Phosphorsäure zersetzen: $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COOH, -PO_3H_2] = C_6H_4 = (-CH_3, -COOH) + HPO_3$. *p-Toluphosphinsäurechlorid*, $C_6H_3 \equiv [-CH_3, -COCl, -POCl_2]$, ebenso wie die isomeren Chloride unter Anwendung von p-Toluphosphinsäure dargestellt, bildet eine farblose, bei 62° schmelzende, an der Luft rauchende, und durch Wasser leicht zersetzt werdende Krystallmasse.

J. Wille [1]) erhielt durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Benzaldehyd eine *Dioxyphosphinsäure* von der Formel $(C_6H_5-CHOH)_2POOH$, welche in weifsen, strahligen Lamellen krystallisirt, in Wasser, Chloroform, Benzol wenig, in Alkohol und Aether leicht, am leichtesten in Methylalkohol löslich ist. Die Säure reducirt weder Kupfersulfat-, noch ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Basen gut krystallisirende Salze, beginnt gegen 165° zu schmelzen und zersetzt sich bei noch stärkerer Erhitzung unter Kohleabscheidung und Phosphorwasserstoffentwickelung. Mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Benzaldehyd und phosphoriger Säure. Das *Silbersalz*, $(C_6H_5-CHOH)_2POOAg$, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein weifser, krystallinischer, in Wasser und Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak leicht löslicher, am Licht sich schwärzender Niederschlag. Der *Aethyläther*, $(C_6H_5-CHOH)_2POOC_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt, ist in Wasser kaum, in Aether und Chloroform wenig, in Alkohol leicht löslich, woraus er in glän-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 604; Compt. rend. 107, 659.

zenden, strahligen Prismen krystallisirt. Kalilauge verseift den Ester in der Kälte, und auf Zusatz von Salzsäure zum Verseifungsproduct fällt Dioxyphosphinsäure aus. Beim Erhitzen des Esters mit Kalilauge greift eine tiefgehendere Zersetzung Platz, das Reactionsproduct enthält Benzaldehyd und phosphorige Säure. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ester entsteht ein *Diacetyläthyläther* von der Formel $(C_6H_5{-}CHOC_2H_3O)_2POOC_2H_5$, welcher eine zähe, durchsichtige Masse bildet, die in Berührung mit Aether krystallinisch erstarrt, sowie in Alkohol und Aether sich löst. Durch Kali wird die Verbindung in der Kälte verseift, und fällt auf Zusatz von Salzsäure zu dem Verseifungsproduct Dioxyphosphinsäure aus. Durch Einwirkung von Kali in der Hitze wird der Diacetyläthyläther zersetzt unter Bildung von Benzaldehyd, Phosphat und Acetat. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs die Verbindung eine dreiatomige, einbasische Säure ist, und wird dieselbe als *Dioxybenzylenphosphinsäure* bezeichnet.

C. Dörken[1]) stellte *Derivate* des *Diphenylphosphorchlorürs* und des *Diphenylphosphins* dar. Das *Diphenylphosphorchlorür* wurde durch 96- bis 120stündiges Erhitzen von Phosphenylchlorid im geschlossenen Rohr auf 180° $[2\,C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3]$ als dicke, farblose oder schwach gelbe, unter 53 mm Druck bei 210 bis 215°, unter 760 mm Druck bei 320° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,2293 erhalten. Durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit überschüssigem Benzylchlorid im geschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Rohr auf 180° entsteht, wie schon Michaelis und La Coste[2]) beobachtet, *Diphenylbenzylphosphinchlorid*, $[(C_6H_5)_2, C_6H_5CH_2]PCl_2$, in langen, schwach gelb gefärbten, bei 187° schmelzenden, in Aether und Benzol unlöslichen Säulen, welche durch Wasser oder Alkohol in Diphenylbenzylphosphinoxyd übergeführt werden. Durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit Jodmethyl erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, aus welcher Aether *Diphenyldimethylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_2(CH_3)_2PJ$, abscheidet. Leichter als das Chlorür verbindet sich das durch Einwirkung von Bromwasser-

[1]) Ber. 1888, 1505. — [2]) JB. f. 1885, 1620.

stoff auf das Chlorür als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhaltene *Diphenylphosphorbromür*, $(C_6H_5)_2PBr$, mit den Alkylbromiden, so z. B. mit *Isobutylbromid* zu der in farblosen Krystallen erhaltenen Verbindung $(C_6H_5)_2C_4H_9PBr_2$. Das aus dem Diphenylbenzylphosphindichlorid durch Behandeln mit Wasser entstehende und auch von Michaelis und La Coste[1]) erhaltene *Diphenylbenzylphosphinoxyd*, $(C_6H_5)_2C_6H_5CH_2PO$, bildet kleine, weifse, in Alkohol leicht·lösliche, bei 195 bis 196° schmelzende Prismen. *Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd*, $[(C_6H_4NO_2)_2, C_6H_4(NO_2)CH_2]PO$, wird durch Eintragen des Oxyds (5 Thle.) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (10 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (25 Thln.) gewonnen, und bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, ein farbloses, bei 206° schmelzendes, in Alkohol, Aether unlösliches, in heifsem Eisessig leicht lösliches Krystallpulver, welches sich durch Zinn und Salzsäure reduciren läfst. — *Diphenylphosphin*, $(C_6H_5)_2PH$, schon von Michaelis und Gleichmann[2]) dargestellt, wurde einmal nach der von Diesen angegebenen Methode (Erwärmen von Diphenylphosphorchlorür mit überschüssiger Sodalösung in einer Wasserstoffatmosphäre) und dann durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink im geschlossenen Rohr auf 230° sowie Zersetzen der so entstehenden Verbindung, $(C_6H_5)_2PZnCl$, durch Wasser erhalten. Es bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit von intensiv unangenehmem Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol leicht löslich ist und das spec. Gewicht 1,07 bei 16° besitzt. An der Luft oxydirt sich dieses Diphenylphosphin unvollständig zu Diphenylphosphinsäure, während Monophenylphosphin sich an der Luft rasch zu phosphenyliger Säure, $C_6H_5PH_2O_2$, oxydirt und das Triphenylphosphin nur indirect in das Oxyd, $(C_6H_5)_3PO$, übergeführt wird. Jodmethyl setzt sich mit Diphenylphosphin in *Diphenyldimethylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_2(CH_3)_2PJ$, um. Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken unter Salzsäureentwickelung auf das Phosphin ein. *Diphenylphosphoniumchlorid*, $(C_6H_5)_2PH_2Cl$, wird durch Einwirkung

1) JB. f. 1885, 1619. — 2) JB. f. 1882, 1055 f.

von gasförmiger Salzsäure auf das Phosphin als weifse, krystallinische, in Aether etwas lösliche, an der Luft sich rasch zersetzende Masse erhalten. *Diphenylphosphoniumplatinchlorid*, $[(C_6H_5)_2PH_2Cl]_2.PtCl_4$, wird aus der Lösung des Diphenylphosphins in concentrirter Salzsäure durch Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt. *Diphenylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_2PH_2J$, bildet sich beim Behandeln von Diphenylphosphin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,56 als gelblichweifser, krystallinischer Körper. — *Tetraphenyldiphosphin*, $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$, entsteht beim Erwärmen von Diphenylphosphorchlorür mit Diphenylphosphin; es schmilzt bei 67°, siedet gegen 400° und oxydirt sich allmählich an der Luft. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich Diphenylphosphin zu einer bei 157° schmelzenden, in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig leicht, in Aether unlöslichen *Verbindung*, $CS{=}\{-P(C_6H_5)_2, -SH[(C_6H_5)_2PH]\}$. — *p-Diphenyltolylphosphin*, $(C_6H_5)_2PC_6H_4CH_3$, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Diphenylphosphorchlorür (1 Mol.) und p-Bromtoluol (1 Mol.) in kleinen, farblosen, bei 68° schmelzenden, in Aether leicht, in Alkohol schwer löslichen Prismen gewonnen. Als schwach basische Verbindung löst es sich leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder völlig ausgefällt. *Diphenyltolylphosphinoxyd*, $(C_6H_5)_2C_7H_7PO$, dem Diphenylbenzylphosphinoxyd isomer, bildet sich durch Behandeln des Phosphins mit Brom und dann mit Alkali; es schmilzt bei 129 bis 130° und ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. *Diphenyltolylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_2C_7H_7PS$, durch Lösen von äquivalenten Mengen des Phosphins und von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gewonnen, bildet lange, bei 139° schmelzende, in Alkohol mäfsig, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln. — *Ditolylphenylphosphin*, $C_6H_5P(C_6H_4CH_3)_2$, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid (1 Mol.) und p-Bromtoluol (2 Mol.) in kleinen, farblosen, bei 57° schmelzenden, in Aether leicht, in Alkohol schwerer löslichen Krystallen erhalten. — *Dinitrodiphenylphosphinsäure*, $(C_6H_4NO_2)_2POOH$, entsteht durch Eintragen von Diphenylphosphinsäure (1 Thl.) in ein Gemisch

von concentrirter Schwefelsäure (3 Thln.) und rauchender Salpetersäure (2 Thln.); sie schmilzt bei 268°, ist in Wasser, Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol schwer löslich und verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr. *Dinitrodiphenylphosphinsaures Ammonium*, $(C_6H_4NO_2)_2POONH_4$, krystallisirt in kleinen, gelben, bei 260° schmelzenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Säulen. *Dinitrodiphenylphosphinsaures Kalium*, $(C_6H_4NO_2)_2POOK.2H_2O$, bildet ein gelbes, krystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliches Pulver. *Dinitrodiphenylphosphinsaures Baryum*, $[(C_6H_4NO_2)_2POO]_2Ba.6H_2O$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbaryum als gelbes, krystallinisches Pulver gefällt. *Dinitrodiphenylphosphinsaures Blei*, $[(C_6H_4NO_2)_2POO]_2Pb$, ist ein gelblichweifses, in Wasser nicht lösliches Pulver. *Dinitrodiphenylphosphinsaures Silber*, $(C_6H_4NO_2)_2POOAg$, durch Kochen von Silberoxyd mit Dinitrodiphenylphosphinsäure und Wasser erhalten, bildet ein schwach gefärbtes, krystallinisches Pulver. — *Diamidodiphenylphosphinsäure*, $(C_6H_4NH_2)_2POOH$, entsteht durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure in kleinen, braunen, in fast allen Lösungsmitteln nur wenig löslichen, gegen 276° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. Das *salzsaure Salz*, $(C_6H_4NH_2-, C_6H_4NH_2HCl-)=POOH$, läfst sich durch Behandeln der Säure mit Salzsäure und Alkohol sowie Ausfällen mit Aether nur schwierig rein erhalten.

B. Ledermann[1]) stellte *Tetrabenzylphosphonium-Verbindungen* dar. Er erhielt durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von Jodphosphonium (1 Mol.) mit Benzylalkohol (3 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 100° *Tetrabenzylphosphoniumjodid*, $(C_7H_7)_4PJ$, in weifsen, wohl ausgebildeten, bei 191° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leichter löslichen Krystallen. *Tetrabenzylphosphoniumchlorid*, $(C_7H_7)_4PCl$, entsteht aus dem Jodid durch Behandeln mit Chlorsilber in ebenfalls weifsen Krystallen. Ganz analog wird auch das *Tetrabenzylphosphoniumbromid*, $(C_7H_7)_4PBr$, dargestellt. *Tetrabenzylphosphoniumsulfat*, $[(C_7H_7)_4P]_2SO_4$, wurde durch Behandeln des

---

[1]) Ber. 1888, 405.

Jodids mit Silbersulfat in schönen, weifsen Krystallen gewonnen. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_7H_7)_4PCl]_2 . PtCl_4$, entsteht beim Behandeln des Chlorids mit Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag. Das *Golddoppelsalz*, $(C_7H_7)_4PCl . AuCl_3$, wird analog erhalten. *Tetrabenzylphosphoniumnitrat*, $(C_7H_7)_4PNO_3$, entsteht beim Behandeln des Jodids mit Silbernitrat in weifsen Krystallen. Das *pikrinsaure Salz*, $(C_7H_7)_4PO(NO_2)_3C_6H_2$, bildet schöne, gelbe Krystalle. Das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_7H_7PCl . HgCl_2 . H_2O$, wird beim Behandeln des Chlorids mit Quecksilberchlorid erhalten; in gleicher Weise entsteht auch das *Zinndoppelsalz*, $[(C_7H_7)_4PCl]_2 . SnCl_4$. Die Darstellung des *Tetrabenzylphosphoniumhydroxyds* gelang nicht durch Behandeln des Tetrabenzylphosphoniumjodids resp. -chlorids mit feuchtem Silberoxyd, ebenfalls nicht beim Behandeln des Tetrabenzylphosphoniumsulfats mit Barythydrat. Dagegen wurde hierbei und überhaupt beim Kochen des Tetrabenzylphosphoniumsulfats mit starkem Alkali das schon von Fleifsner[1]) aus Jodphosphonium und Benzalchlorid dargestellte *Tribenzylphosphinoxyd*, $(C_7H_7)_3PO$, in weifsen, bei 213° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Krystallen erhalten. Dem gegenüber gelang die Ueberführung des Tetrabenzylphosphoniumjodids in *Tribenzylphosphoniumsulfid* nicht durch Kochen mit Kaliumsulfhydrat, ebensowenig auch die Umwandlung des Tribenzylphosphinoxyds in *Tribenzylphosphin*.

Letts und N. Collie[2]) bemerken zu obiger Arbeit, dafs die Darstellung der von Ledermann erhaltenen *Tetrabenzylphosphoniumverbindungen* Ihnen schon früher[3]) gelungen sei, dafs Sie ferner das von Ledermann nicht erhaltene *Tetrabenzylphosphoniumhydroxyd* dargestellt haben, und dafs nach von Letts angestellten Versuchen bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzylalkohol neben dem Tetrabenzylphosphoniumjodid wahrscheinlich auch *Tribenzylphosphin* entsteht.

In einer Entgegnung räumt B. Ledermann[4]) Letts und Collie die Priorität der Darstellung der Tetrabenzylphosphoniumverbindungen ein, bekräftigt aber die vollkommene Unab-

[1]) JB. f. 1880, 942. — [2]) Ber. 1888, 1602. — [3]) Edinburgh R. Soc. Trans. 30, 181, in den JB. nicht übergegangen. — [4]) Ber. 1888, 1785.

hängigkeit Seiner Arbeit von der Jener durch die Thatsache, dafs Ihm die Darstellung dieser Verbindungen auf ganz anderem Wege (Einwirkung von Benzylalkohol auf Jodphosphonium) wie Jenen gelungen ist.

G. W. Blythe[1]) fand, dafs die Darstellung von *Alkarsin* (der Mischung von *Kakodyloxyd* mit freiem Kakodyl) leichter durch Destillation eines Gemisches von weifsem Arsenik und Kaliumcarbonat mit Eisessig gelingt, als nach der älteren Methode durch Destillation von weifsem Arsenik mit Kaliumacetat. Die arsenige Säure zersetzt die Essigsäure nicht von selbst, sondern nur in Gegenwart von Carbonaten, so dafs in dem Augenblick, wo das Kaliumcarbonat sich mit der Essigsäure umsetzt, das Arsen sich mit dem Methyl theils in Form von Kakodyl und theils in Form von Kakodyloxyd verbinden kann.

H. Klinger und A. Kreutz[2]) veröffentlichten Untersuchungen über die Einwirkung von *Jodmethyl* auf *arsenigsaures Natrium*, welche mit den schon früher von G. Meyer[3]) erhaltenen nicht ganz übereinstimmende Resultate ergaben. 16 g sublimirtes und mit Wasser gewaschenes Arsenigsäureanhydrid wurden mit 19,4 g Natronhydrat und 10,3 ccm Jodmethyl, ($1 As_2O_3 : 6 NaOH : 2 CH_3J$), in 190 ccm Wasser und 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit sich selbst überlassen. Nach drei bis vier Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und mit 50procentigem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat kein Jodsilber mehr gab. Die Krystalle sind *methylarsensaures Natrium*, $As(CH_3)O_3Na_2$, sie lösen sich sehr leicht in Wasser, beim Verdunsten der alkalisch reagirenden Lösung scheiden sich lange, dünne, farblose Krystallnadeln ab, auf Zusatz von Alkohol fällt das Salz als feinpulveriger, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Erwärmen der Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium entsteht *methylarsensaures Calcium*, $As(CH_3)O_3Ca.2H_2O$, und zwar als fein krystallinischer Niederschlag. In gleicher Weise wurde das *Magnesium*- und das *Baryumsalz* dargestellt, doch ist das letztere in der Wärme sehr viel löslicher

[1]) Chem. News 58, 268 (Corresp.). — [2]) Ann. Chem. 249, 147. — [3]) JB. f. 1883, 462.

als das Calcium- oder Magnesiumsalz. Das *methylarsensaure Silber*, $As(CH_3)O_3Ag_2$, wurde in Gestalt weifser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten, wie es schon von Baeyer[1]) beschrieben ist. Durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf methylarsensaures Natrium entstand in rothbraunen, sechsseitigen Tafeln krystallisirendes *Arsenmethyltetrajodid*, $As(CH_3)J_4$, welches durch schweflige Säure in das schon von Baeyer (l. c.) beschriebene *Arsenmethyldijodid*, $As(CH_3)J_2$, übergeführt wurde. Dieses liefs sich durch Schwefelwasserstoff in das ebenfalls schon von Baeyer (l. c.) beschriebene *Methylarsensulfid* $As(CH_3)S$, verwandeln, welches aus Alkohol-Schwefelkohlenstoff in glänzenden, bei 110° schmelzenden Blättchen krystallisirte. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark angesäuerte und bis zum Kochen erhitzte Lösung des methylarsensauren Natriums wurde *Methylarsendisulfid*, $As(CH_3)S_2$, erhalten, welches sich in Form gelber, klarer Oeltropfen abschied. Die Lösung derselben in Chloroform hinterliefs beim Verdunsten das Methylarsendisulfid als gelbe, fast klare, gummiartige Masse, die auch beim längeren Stehen nicht erstarrte. Das Methylarsendisulfid löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, besitzt einen höchst widrigen Geruch und zersetzt sich beim Erhitzen in Schwefelarsen neben Methylsulfid. In Ammoniak löst es sich schwierig, in Natronlauge beim Erwärmen leichter; es wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ölig abgeschieden. Durch verdünnte Salpetersäure oxydirt es sich leicht unter Schwefelabscheidung zu Methylarsensäure. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumarsenit unter den oben angegebenen Verhältnissen, schied sich nicht methylarsensaures Kalium, sondern die zuletzt von Rüdorff[2]) beschriebene Verbindung von *arseniger Säure* mit *Jodkalium* in weifsen Krystallschichten ab. Aus den von diesen Krystallen abfiltrirten Lösungen wurde mittelst Schwefelwasserstoff leicht *Arsenmethyldisulfid*, $As(CH_3)S_2$, abgeschieden.

---

[1]) JB. f. 1858, 385 f. — [2]) JB. f. 1886, 369.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

a) Alkaloïde.

A. Pictet unterzog sich der dankenswerthen Aufgabe, eine Monographie über *die chemische Constitution der Pflanzen-Alkaloïde* [1]) zu schreiben. Das durch Uebersichtlichkeit ausgezeichnete Werk umfaſst 310 Octavseiten.

W. Johnstone [2]) berichtete über die Existenz von *Piperidin* im *Pfeffer*. Im schwarzen Pfeffer fand Er 0,39 bis 0,77, im weiſsen 0,21 bis 0,42 Proc. dieses Alkaloïds; langer Pfeffer enthielt 0,34 Proc. davon. Die Menge des *Piperins* im schwarzen Pfeffer betrug 5,21 bis 13,03 Proc.

F. B. Ahrens [3]) setzte Seine Untersuchungen über das *Sparteïn* [4]) fort. Durch fünfstündiges Erhitzen mit dem sieben- bis achtfachen Gewicht 57procentiger Jodwasserstoffsäure auf 200°, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kochende Lösung in concentrirter Salzsäure, wurde das Alkaloïd unter Abspaltung einer Methylgruppe in eine *secundäre Base*, $C_{14}H_{24}N_2$, übergeführt. Diese siedete bei etwa 276°; ihr *Hydrochlorid* war krystallisirbar und mäſsig hygroskopisch; das *Platindoppelsalz*, im Aussehen dem Platinsalmiak ähnlich, schwärzte sich bei 230°; das zuerst ölige, bald aber erstarrende *Golddoppelsalz* schmolz bei 157°; das *Quecksilberdoppelchlorid* stellte einen weiſsen Niederschlag vor. Das *Nitrosoderivat* bildete ein dunkles Oel. — Beim Erhitzen des Sulfats mit Kalk lieferte das Sparteïn *γ-Picolin*, welches, bisher noch aus keinem anderen Alkaloïde gewonnen, in Form seines bei 202° schmelzenden Golddoppelsalzes identificirt wurde, daneben in geringerer Menge eine zweite tertiäre Base, deren Golddoppelsalz bei 168° schmolz, und eine secundäre Base, deren Nitrosoverbindung sich als rothgelbes Oel abschied, ferner Aethylen und Propylen. — Bei der Destillation durch ein

---

[1]) La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. Paris, Masson. — [2]) Chem. News 58, 235. — [3]) Ber. 1888, 825. — [4]) JB. f. 1887, 2161 f.

glühendes Rohr gab das Sparteïn ebenfalls *γ-Picolin*, dessen Goldsalz diesmal den Schmelzpunkt 205 bis 206° zeigte; sodann *Pyridin*, dessen Goldsalz erst über 285° und dessen Platinsalz bei 234° schmolz, sowie in geringer Menge eine als Nitrosoverbindung isolirte, secundäre Base, deren Goldsalz bei 172° und deren Platinsalz erst über 290° schmolz; endlich Ammoniak, Cyanwasserstoff, Aethylen, Propylen und flüssige, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe. — Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, dafs das Sparteïn, ähnlich dem Nicotin [1]), zwei hydrirte Pyridinkerne enthalte, mit einer an Stickstoff gebundenen und einer in γ-Stellung befindlichen Methyl-, sowie einer Propylgruppe.

H. Warnecke [2]) veröffentlichte eine neue, eingehendere Abhandlung über das *Wrightin (Conessin)* und das mit Jodsäure erhaltene Oxydationsproduct desselben, das *Oxywrightin* [3]). Es wird darin die Vermuthung von Polstorff und Schirmer [4]), dafs das von Ihnen untersuchte *Alkaloïd aus Holarrhena* und das Wrightin identisch seien, aufser Zweifel gestellt und die von den Genannten angegebene Zusammensetzung als richtig anerkannt, die betreffende Formel jedoch, der Valenztheorie gemäfs, zu $C_{24}H_{40}N_2$ verdoppelt. Die Samen der *Wrightia antidysenterica* scheinen übrigens aufser dem Wrightin, welches in ihnen an Gerbsäure gebunden vorkommt, noch ein leichter schmelzbares, vielleicht niedriger homologes Alkaloïd, möglicher Weise auch mehrere solcher, zu enthalten; die gesammte Alkaloïdmenge beläuft sich auf 0,6 Proc. Das *Platindoppelsalz* des Wrightins, $C_{24}H_{40}N_2 . H_2PtCl_6$, schied sich in orangefarbigen Krystallen ab; das *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{40}N_2 . 2HCl$, das *Nitrat*, $C_{24}H_{40}N_2 . 2HNO_3$ (analysirt?), und das *Oxalat*, $C_{24}H_{40}N_2 . C_2H_2O_4$, fielen aus Alkohol, beziehungsweise Aether-Alkohol, in mikroskopischen Kryställchen nieder. *Sulfat* und *Acetat* waren sehr zerfliefslich. — Behufs Darstellung des *Oxywrightins* wurde eine Lösung von 10 g Wrightin in 100 g fünfprocentiger Schwefelsäure mit 5 g Kaliumjodat in 150 g Wasser versetzt, das nach 24 Stunden ab-

---

[1]) Liebrecht, JB. f. 1887, 2160. — [2]) Arch. Pharm. [3] 26, 248, 281. — [3]) JB. f. 1886, 1696 f. — [4]) Daselbst, S. 1886, 1697 ff.

geschiedene Jod mit Chloroform ausgeschüttelt, Ammoniak zugefügt und der entstandene Niederschlag, dessen Gewicht ungefähr dem des angewandten Alkaloïds gleichkam, durch Auflösen in 800 g kochenden Alkohols und Zusatz des doppelten Volums Wasser umkrystallisirt. Derselbe schien aufser dem eigentlichen Oxywrightin, $C_{12}H_{21}NO$ ($C_{24}H_{42}N_2O_2$? *C. L.*), noch eine sauerstoffreichere Verbindung, $C_{12}H_{19}NO_2$, zu enthalten. Wenigstens ergaben die Analysen des freien Oxywrightins und des Jodmethyl-Additionsproductes Zahlen, welche auf Gemische der Zusammensetzung $4C_{12}H_{21}NO + C_{12}H_{19}NO_2$, resp. $4(C_{12}H_{21}NO.CH_3J) + C_{12}H_{19}NO_2.CH_3J$ hindeuteten. Das Oxywrightin schmolz erst bei 294°; es röthete Phenolphtaleïn[1]). Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{21}NO)_2.H_2PtCl_6.3H_2O$, schied sich in orangerothen Krystallen ab; das *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{21}NO.HCl$, und das *Nitrat*, $C_{12}H_{21}NO.HNO_3$ (analysirt?), wurden aus alkoholischer Lösung durch Aether in mikroskopischen Blättchen gefällt, während das *Sulfat*, $2[(C_{12}H_{21}NO)_2.H_2SO_4].7H_2O$, und das *Oxalat*, $(C_{12}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4.3H_2O$, aus Alkohol in Nadeln krystallisirten. Das erwähnte *Oxywrightinmethyljodid* schofs aus heifsem Methylalkohol in rhombischen Tafeln an. Das freie *Oxywrightinmethylhydroxyd* wurde als strahlig-krystallinische, stark basische Masse erhalten, das entsprechende *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{21}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, in orangerothen, blätterigen Krystallen, das *Oxywrightinmethylchlorid* in Nadeln. Ein Jodäthyl-Additionsproduct konnte nicht dargestellt werden. Die Lösung des Oxywrightins in concentrirter Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von ein wenig concentrirter Salpetersäure goldgelb oder orangeroth, beim Erwärmen auf 90 bis 100° violett- oder rosenroth. — Das Oxywrightin bildete sich auch durch Oxydation des Wrightins im Thierkörper.

E. Jahns[2]) machte eine Mittheilung über *Alkaloïde der Arecanufs*. Er fand in dieser aufser einer schon von Bombelon[3]) darin nachgewiesenen, flüssigen Base, welche Er *Arecolin* nennt, noch zwei weitere Alkaloïde auf, von denen Er allerdings nur

[1]) Vgl. Flückiger, JB. f. 1886, 1977, auch 1704. — [2]) Ber. 1888, 3404. — [3]) Pharm. Zeitg. 31 (1886), 146.

eins, das *Arecaïn*, genauer untersuchen konnte. Das Material wurde mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, kalt extrahirt, die eingeengte Flüssigkeit mit Kaliumwismuthjodid gefällt und der rothe, krystallinische Niederschlag durch Kochen mit Baryumcarbonat zerlegt. Aus dem concentrirten Filtrat wurde dann nach Zusatz von Aetzbaryt das Arecolin mittelst Aether ausgeschüttelt, die wässerige Lösung nach Beseitigung der anorganischen Substanzen zur Trockne verdampft und dem rückständigen Gemenge von Arecaïn und dem *dritten Alkaloïde* letzteres durch kalten, absoluten Alkohol oder durch Chloroform entzogen. Man kann die Extraction der Arecanüsse auch durch Kalkmilch bewirken. Das Arecolin wurde mit einer Ausbeute von 0,07 bis 0,1 Proc., das Arecaïn mit einer solchen von 0,1 Proc., das dritte Alkaloïd in sehr geringer Menge gewonnen. — Das *Arecolin* bildete eine farblose, ölige, mit Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältnifs mischbare Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction; der Siedepunkt schien gegen 220° zu liegen. Die Zusammensetzung ergab sich aus derjenigen der Salze zu $C_8H_{13}NO_2$. Das *Hydrobromid*, $C_8H_{13}NO_2 . HBr$, krystallisirte aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 167 bis 168° schmolzen; das *Hydrochlorid* bildete zerfliefsliche Nadeln; das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{13}NO_2 . HAuCl_4$, wurde nur als gelbes, in kaltem Wasser wenig lösliches Oel beobachtet; das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{13}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, aus Alkohol durch Aether flockig gefällt, schofs aus der über Schwefelsäure gestellten, wässerigen Lösung in orangerothen Krystallen an, welche nach Liebisch rhombisch sind. Das Arecolin ist, Versuchen von Marmé zufolge, sehr giftig; wie in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, so dürfte es auch in seiner pharmakologischen (anthelminthischen) Wirkung dem Pelletierin der Granatwurzelrinde [1]) an die Seite zu stellen sein. — Das *Arecaïn*, $C_7H_{11}NO_2 . H_2O$, stellte farblose Krystalle vor; es löste sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, reagirte neutral und schmeckte schwach salzig. Bei 100° verlor es das Krystallwasser und schmolz dann

[1]) Tanret, JB. f. 1880, 998 f.

bei 213°. Das *Hydrochlorid*, aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, zeigte die Zusammensetzung $C_7H_{11}NO_2 . HCl$; das *Golddoppelsalz* schied sich in Prismen, $C_7H_{11}NO_2 . HAuCl_4$, vom Schmelzpunkt 186 bis 187° ab, das *Platindoppelsalz* in orangegelben Octaëdern, $(C_7H_{11}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, vom Schmelzpunkt 213 bis 214°. Das Arecaïn ist nach Marmé physiologisch unwirksam; es scheint dem Trigonellin [1] nahe zu stehen. — Das *dritte Areca-Alkaloïd* war amorph, stark alkalisch; sein *Platindoppelsalz* krystallisirte in Prismen oder Tafeln.

W. Will [2]) beschrieb in einer Abhandlung über *Atropin und Hyoscyamin* die directe Umwandlung des letzteren Alkaloïds in das erstgenannte. Auf indirectem Wege war diese Metamorphose bekanntlich schon von Ladenburg [3]) realisirt worden. Will's Versuche wurden veranlafst durch die von anderer Seite in der Schering'schen Fabrik gemachte Erfahrung, dafs die relative Menge, in welcher die beiden Alkaloïde aus derselben Belladonnawurzel zu gewinnen sind, eine je nach der Art der Verarbeitung sehr wechselnde sei, ja dafs bei Beobachtung gewisser Cautelen überhaupt kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin resultire. Will fand nun, dafs Hyoscyamin, wenn man seine alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit ganz wenig Natron versetzt, quantitativ in Atropin übergeht; 1 g in etwa 10procentiger Lösung wurde derart durch einen Tropfen Natronlauge in zwei Stunden vollständig umgewandelt. Die Reaction läfst sich leicht durch Beobachtung der allmählich abnehmenden Rotation verfolgen; bei Anwendung von Ammoniak statt Natron geht sie nur langsam vor sich [4]). Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure scheint sie gleichfalls einzutreten. Aber auch ohne Mitwirkung einer fremden Substanz, durch blofses, einige Zeit fortgesetztes Erhitzen auf die Schmelztemperatur, 109 bis 110°, im Vacuum, wird das Hyoscyamin ziemlich glatt zu Atropin umgelagert. — Das angewendete *Hyoscyamin* konnte durch lang-

---

[1]) JB. f. 1887, 2163 f. — [2]) Ber. 1888, 1717; siehe auch Pharm. J. Trans. [3] 18, 1046. — [3]) JB. f. 1880, 990; f. 1881, 946. — [4]) Vgl. Will und Bredig, diesen JB., S. 23.

same Krystallisation aus alkoholischer Lösung in mehrere Millimeter dicken Pyramiden und Tafeln erhalten werden; diese schmolzen bei 109° und zeigten nach Fock, welcher auch die noch zu erwähnenden Messungen ausführte, die tetragonale Combination (001) (111), mit dem Axenverhältnifs 1 : 2,7082. $[\alpha]_D$ wurde in theils absolut-, theils wässerig-alkoholischen Lösungen verschiedener Concentration zu — 20,26 bis — 21,76° bestimmt. Das *Golddoppelsalz* fiel in glänzenden, gelben, dem Anschein nach quadratischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 162° nieder; das *Platindoppelsalz* bildete rothbraune, meist tafelförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 206°; dieselben gehörten dem triklinen System an [1]) und zeigten $a:b:c = 0{,}7367:1:0{,}9302$, $\alpha = 89°26'$, $\beta = 101°50'$, $\gamma = 88°45'$, die Flächen (001) (110) $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}11)$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ $(\bar{1}\bar{1}2)$ und (111); auffallend war die Annäherung an das monokline und sogar das hexagonale System. Auch das neutrale *Sulfat*, vom Schmelzpunkt 206°, und das *Hydrobromid* des Hyoscyamins waren krystallisirbar. — Das aus dem Hyoscyamin erhaltene *Atropin* schmolz bei 115 bis 116°; es krystallisirte in rhombischen Nadeln, an welchen nur (110) und (010), aber keine Endflächen bestimmt werden konnten [1]); $a:b$ war $= 0{,}6301 : 1$. Das *Golddoppelsalz* wurde in glanzlosen, gelben Krystallen erhalten; es schmolz bei 137°, ebenso in siedendem Wasser. Das gelbrothe *Platindoppelsalz* erwies sich merkwürdiger Weise mit demjenigen des Hyoscyamins isomorph [1]); über seinen Schmelzpunkt ist nichts gesagt. Der des *Sulfats* lag bei 196°.

E. Schmidt [2]) bemerkte, dafs auch Er die *Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin* durch sechsstündiges Erhitzen auf 115 bis 120°, unter möglichstem Abschlufs der Luft, bewerkstelligt und hiervon bereits auf der Naturforscher-Versammlung zu Wiesbaden 1887 Mittheilung gemacht habe [3]).

A. Ladenburg [4]) kam durch Seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen *Atropin und Hyoscyamin* zu dem Schlufs,

---

[1]) Vgl. die Angaben von Lüdecke in der Abhandlung von Schmidt, JB. f. 1881, 948 f. — [2]) Ber. 1888, 1829; Arch. Pharm. [3] 26, 617. — [3]) Vgl. den Bericht in der Pharm. Zeitg. 32, 542. — [4]) Ber. 1888, 3065.

dafs dieselben sich zu einander verhalten wie Traubensäure zu Linksweinsäure. Im Widerspruch mit Will und Bredig[1]) fand Er nämlich, dafs Atropin, nachdem es in sechsprocentiger alkoholischer Lösung 24 Stunden lang der Einwirkung von Natronlauge ausgesetzt und dann noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt war, völlig inactiv sei. Freilich waren alle, zum Theil in Gemeinschaft mit Angelbis und mit Oelschlägel angestellten Versuche, eine Spaltung des Atropins in Links- und Rechtshyoscyamin zu bewirken, erfolglos geblieben; es war dies weder mittelst Penicillium gelungen, noch durch Umkrystallisirung von Salzen des Atropins, wie des *Sulfats*, des *Hydrobromids*, des in Wasser so gut wie unlöslichen, aus Alkohol in Nadeln erhältlichen *Jodcadmiumdoppelsalzes* oder des *Goldsalzes*. Wenn aus letzterem manchmal schliefslich etwas Hyoscyamingoldchlorid resultirte, so war damit nur die Abscheidung von vornherein schon vorhandener Beimengung erzielt. — Ladenburg bemerkt übrigens, dafs, bei Annahme zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Atropinmolekül, sehr wohl zwei der inactiven Weinsäure analoge, indefs wegen der ungleichen Function jener beiden Kohlenstoffatome schwach active Atropine existiren könnten. Mit Recht betont Er aber, dafs Will's Ausspruch, Atropin und Hyoscyamin ständen zu einander im Verhältnifs der Desmotropie[2]), offenbar auf einem Mifsverständnifs beruhe.

E. Schmidt und H. Henschke[3]) lieferten eine Abhandlung über die *Alkaloïde der Wurzel von Scopolia japonica*[4]). Ueber die Ergebnisse ist, nach einer vorläufigen Mittheilung des Ersteren, zum Theil schon früher berichtet worden[5]). Es bleibt deshalb hier im Wesentlichen nur hinzuzufügen, dafs, aufser *Atropin*, *Hyoscyamin* und *Tropin*, in einer Sendung der genannten Droge

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2240 (Will) und S. 23 (Will und Bredig). — [2]) Dieser von P. Jacobson (vgl. JB. f. 1887, 1453) eingeführte Ausdruck kann hier natürlich nur in dem Sinne gebraucht sein, in welchem ihn Hantzsch u. Herrmann (JB. f. 1887, 1833 f.; dieser JB., S. 703) zur Unterscheidung von dem Begriff der Tautomerie anzuwenden vorgeschlagen haben (*C. L.*). — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 185. — [4]) Ueber stickstofffreie Bestandtheile derselben siehe Henschke, dieser JB.: Pflanzenchemie. — [5]) JB. f. 1886, 1722.

auch *Hyoscin* und ferner in dem von diesen Alkaloïden, nach Zusatz von Kaliumcarbonat, durch Ausschütteln mit Chloroform befreiten Extractrückstände das von Kunz[1]) auch in der Belladonna und im Hyoscyamus nachgewiesene *Cholin* aufgefunden würde. — Die Abscheidung der drei Mydriatica und des Tropins aus dem in das Chloroform übergegangenen Rohalkaloïde — dem *Scopoleïn* von Langgaard[2]) und Eijkman[3]) — erfolgte durch fractionirte Krystallisation der *Goldsalze*; das am schwersten lösliche Doppelsalz des Hyoscins schmolz bei 198 bis 199°, das des Hyoscyamins bei 159 bis 160°, das des Atropins bei 136 bis 138°, das des Tropins endlich bei 210 bis 211°.

Von E. Schmidt[4]) liegt ferner eine Notiz über die *Alkaloïde der Scopolia Hlardnackiana* vor. Der alkoholische Auszug der Wurzel lieferte, nach der im Vorstehenden angedeuteten Weise auf Basen der Atropingruppe verarbeitet, ein Goldsalz, welches sich bei der Umkrystallisirung ausschliefslich aus demjenigen des *Hyoscyamins* bestehend zeigte.

B. H. Paul[5]) behandelte in einem längeren Vortrage nochmals[6]) das *Cocaïn und dessen Salze.* Auf Grund Seiner im Verein mit Cownley angestellten Untersuchungen empfahl Er zur Prüfung des *Hydrochlorids* auf einen Gehalt an sogenanntem *„amorphen Cocaïn“*[7]) wieder die Fällung mit Ammoniak, beziehungsweise die Probe von Maclagan[8]), wobei Er indessen hervorhob, dafs, behufs quantitativer Bestimmung, das ausgeschiedene Cocaïn möglichst bald abfiltrirt werden müsse, da es sonst unter Bildung von Benzoylecgonin nach und nach wieder in Lösung gehe. Die von Williams[9]) vorgeschlagene Probe, sowie eine von Squibb[10]) angegebene — Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether — fand Er nicht zweckdienlich.

---

[1]) Siehe die Zusammenstellung nach Jahns, JB. f. 1887, 2227. — [2]) JB. f. 1880, 1078; f. 1881, 1023. — [3]) JB. f. 1883, 1410; f. 1884, 1396; vgl. ferner Dragendorff und v. Renteln, JB. f. 1882, 1326. — [4]) Arch. Pharm. [3] 26, 214. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 781. — [6]) Vgl. JB. f. 1885, 1719; f. 1886, 1701. — [7]) Vgl. die Abhandlungen von Stockman, Howard und Hesse, JB. f. 1887, 2172 ff. — [8]) Siehe daselbst, S. 2175. — [9]) Daselbst, S. 2166. — [10]) Ephemeris of Materia Medica, Pharmacy etc. 1887, 914 f.

J. Valentin[1]) bestimmte die Krystallform des *salzsauren Cocaïns*, und zwar des wasserfreien Salzes, von welchem Ihm eine besonders schöne Probe aus der Böhringer'schen Fabrik vorlag, als der sphenoïdisch-hemiëdrischen Abtheilung des rhombischen Systems angehörig. Das Axenverhältnifs war 0,3294 : 1 : 0,9758; die Krystalle zeigten die Flächen (001), (101), (011) und $\varkappa$(116); sie waren nach der Makroaxe verlängert[2]) und tafelförmig nach der Basis. Auffallend waren gewisse Uebereinstimmungen mit den monosymmetrischen Formen des freien Cocaïns[3]) und des Cocäthylins[4]).

F. A. Flückiger[5]) gab in einer diese Mittheilung begleitenden Notiz über das *salzsaure Cocaïn* an, dafs das nur in Nadeln krystallisirende Salz mit 2 Mol. Wasser[6]) schon bei 15° in trockener Luft verwittere.

Die Arbeit von F. G. Novy[7]) über einige *höhere Homologe des Cocaïns* ist bereits im vorigen Jahresbericht[8]) besprochen.

A. Einhorn[9]) fand, dafs diese *Homologen des Cocaïns* am einfachsten durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung von Benzoylecgonin in den entsprechenden Alkoholen zu erhalten sind, wie das ja nach Seiner Auffassung des Cocaïns als eines Carbonsäure-Methylesters[10]) vorausgesehen werden konnte. Er stellte auf diese Weise dar: den *Benzoylecgonin-Aethyläther*, welcher bei 109° schmolz und ein *Hydrochlorid* in derben Krystallen gab, sowie die *Benzoylecgonin-Propyl-* und *-Isobutyläther*; durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des letzteren liefs sich dessen äufserst hygroskopisches *Hydrochlorid* ausfällen. Das zu diesen Versuchen dienende Benzoylecgonin wurde durch mehrstündiges Kochen von Cocaïn mit Wasser[11]) bereitet. — In der schon früher[12]) erwähnten, bei der Oxydation des *An-*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 36. — [2]) In der beigegebenen Figur erscheinen sie mehr in der Richtung der Brachyaxe entwickelt. — [3]) Tschermak, JB. f. 1863, 447; Fock, dieser JB., S. 2249. — [4]) Grünling, Zeitschr. Kryst. 13, 40 (1887); Merck, JB. f. 1885, 1719; f. 1886, 1702; vgl. auch Novy, zweitfolgende Notiz. — [5]) Zeitschr. Kryst. 15, 35. — [6]) Polenske, JB. f. 1886, 1701. — [7]) Am. chem. J. 10, 145. — [8]) S. 2171 f. — [9]) Ber. 1888, 47. — [10]) JB. f. 1887, 2170. — [11]) Vgl. Paul, JB. f. 1886, 1701. — [12]) JB. f. 1887, 2171.

hydroëcgonins mit Kaliumpermanganat in der Wärme erhaltenen Säure erkannte Einhorn *Bernsteinsäure*; dieselbe entstand auch aus *Ecgonin* bei gleicher Behandlung oder beim Kochen mit Salpetersäure. Sie kann sich nur aus dem Methyltetrahydropyridin-Complexe des Cocaïns gebildet haben, welcher demzufolge die Seitenkette in der α- oder der β-Stellung tragen mufs.

Derselbe[1]) fand bei weiteren Untersuchungen über das *Cocaïn*, dafs bei vorsichtiger Oxydation von *Benzoylecgonin* (5 g unter Zusatz von Soda in einem Liter Wasser gelöst) mit übermangansaurem Kali (230 ccm einer dreiprocentigen Solution) in der Kälte ein niederes Homologon desselben, $C_{15}H_{17}NO_4$, entstehe. Diese Verbindung reagirt nicht mit salpetriger Säure und besitzt die Constitution $C_5H_7N(CH_3)-CH(OC_7H_5O)-COOH$; sie wird von Einhorn, der für den darin anzunehmenden Methyltetrahydropyridinrest die (wohl nicht sehr glücklich gewählte) Bezeichnung „*Cocayl*“ vorschlägt, als *Cocaylbenzoyloxyessigsäure* bezeichnet. Aus Alkohol oder heifsem Wasser krystallisirte sie in grofsen Prismen, welche bei 230° schmolzen. Ihr *Hydrochlorid* bildete Blättchen, $C_{15}H_{17}NO_4 . HCl . 2H_2O$, vom Schmelzpunkt 217 bis 218°, das *Golddoppelchlorid*, $C_{15}H_{17}NO_4 . HAuCl_4$, gelbe, bei 228° schmelzende Nadeln, das *Platindoppelchlorid*, $(C_{15}H_{17}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, gelbrothe Warzen, welche gegen 233° schmolzen. Die Cocaylbenzoylglycolsäure läfst sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ihre alkoholischen Lösungen leicht esterificiren. Der ölförmige *Methylester* gab ein *Golddoppelsalz*, $C_{16}H_{19}NO_4 . HAuCl_4$, in schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 181 bis 182°, der ebenfalls flüssige *Aethylester* ein solches der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4 . HAuCl_4$, in noch schwieriger löslichen, bei 160,5° schmelzenden Krystallen[2]). Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° wurde die Cocaylbenzoyloxyessigsäure unter Abspaltung von Benzoësäure in *Cocayloxyessigsäure*, $C_8H_{13}NO_3 = C_5H_7N(CH_3)-CH(OH)-COOH$, übergeführt; diese bildete, aus der mit Aether versetzten Lösung in Methylalkohol oder Weingeist krystallisirt, Nadeln oder Prismen

---

[1]) Ber. 1888, 3029. — [2]) Vgl. über diese Ester das folgende Referat.

vom Schmelzpunkt 233°. Ihr *Hydrochlorid* wurde ebenfalls durch Vermischen der methylalkoholischen Lösung mit Aether in Krystallen der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_3 . HCl . H_2O$ gewonnen; das schwer lösliche *Golddoppelchlorid* schied sich in glänzenden, gelben Nadeln, $C_8H_{13}NO_3 . HAuCl_4 . 2H_2O$, ab und schmolz bei 211°. — Wie vorauszusehen, konnte die Cocayloxyessigsäure auch durch gemäſsigte Oxydation des *Ecgonins* (6 g des Hydrochlorids unter Zusatz von Soda in anderthalb Litern Wasser gelöst) mit übermangansaurem Kali (900 ccm einer dreiprocentigen Lösung) gewonnen werden. Auch bei längerer Einwirkung dieses Oxydationsmittels (12 g in einem Liter Wasser) auf Anhydroëcgonin (2 g des Hydrochlorids unter Zugabe von kohlensaurem Natron ebenfalls in einem Liter Wasser gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur resultirt diese Cocaylglycolsäure, indem dabei zunächst Hydratation zu Ecgonin stattfindet, letzteres eine Thatsache, welche in Hinsicht auf die in letzter Zeit mehrfach studirte Oxydation ungesättigter Säuren zu gesättigten Dioxysäuren besondere Beachtung verdient. — Das angewandte *Anhydroëcgonin* wurde nach einer neuen, sehr einfachen Methode direct aus Cocaïn dargestellt, nämlich durch vierstündiges Erhitzen desselben in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig auf 140°. Bei weiterem Erhitzen mit diesem Agens auf 230° gab das Anhydroëcgonin, neben harzigen Producten, einem Kohlenwasserstoff, Salmiak und Chlormethyl, in sehr geringer Menge eine *secundäre Base*, welche als Nitrosoverbindung isolirt wurde. Mit Wasser auf 150° erhitzt, spaltete es *Methylamin* ab[1]). — Ein Halogenalkyl-Additionsproduct des Cocaïns war bisher noch nicht erhalten worden. Einhorn stellte das *Cocaïnmethyljodid*, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J$, dar, indem Er die Componenten im molekularen Verhältniſs, ohne Verdünnungsmittel, zwei Stunden lang auf 100° zusammen erwärmte; die Verbindung krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 164°; mit Chlorsilber setzte sie sich zu *Cocaïnmethylchlorid*, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3Cl$, um, welches aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Nädelchen und Blättchen abgeschieden

---

[1]) Vgl. C. E. Merck, JB. f. 1886, 1703.

wurde, die bei 152,5° schmolzen. Schon durch 12stündiges Erwärmen der wässerigen Lösung auf gegen 100° wurde das Jodmethylat des Cocaïns in *Anhydroëcgonin-Methyläther-Methyljodid*, $C_{10}H_{15}NO_2.CH_3J$, übergeführt, schwach gelb gefärbte Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 195 bis 196°. Durch vierstündige Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Eisessigs bei 140° wurde es dagegen in ein Gemisch von Jod- und Chlormethylat des Anhydroëcgonins umgewandelt; das durch Silberoxyd daraus erhaltene *Anhydroëcgoninmethylhydroxyd* krystallisirte sehr schön aus Aether-Alkohol und gab mit Jodwasserstoffsäure lange Prismen des bei 207 bis 208° schmelzenden *Anhydroëcgoninmethyljodids*, $C_9H_{13}NO_2.CH_3J.H_2O$. — Einhorn macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs das von Gintl und Storch[1]) als vom Ecgoninmethylchlorid derivirend angesprochene Platindoppelsalz sehr wohl dasjenige des chlorwasserstoffsauren Ecgoninmethyläthers[2]) sein könne. Für das *Cocaïn* stellt Er die Structurformel $HC\begin{matrix}<CH_2-CH_2>\\ <CH-N(CH_3)>\end{matrix}CH-CH(OC_7H_5O)$ $-CH_2-COOCH_3$ als die wahrscheinlichste hin. — Die eingeflochtenen mikroskopisch-krystallographischen Beobachtungen von O. Lehmann, welche das Hydrochlorid und das Golddoppelchlorid des *Ecgonins*, das Hydrochlorid des *Anhydroëcgonins* und das Golddoppelchlorid der *Cocayloxyessigsäure* betreffen, mögen in der Originalabhandlung Einhorn's nachgesehen werden.

Derselbe[3]) gab unter dem Titel *„ein metameres Cocaïn und seine Homologen“* die genauere Beschreibung des *Aethyl-*, des *Methyl-* und des *Propylesters* von *Cocaylbenzoyloxyessigsäure.* Von diesen sind die beiden erstgenannten und deren Goldsalze schon im vorigen Referat erwähnt; der analog dargestellte *Propylester*, $C_{15}H_{16}NO_4(C_3H_7)$, schied sich ebenfalls zunächst ölförmig ab, erstarrte dann jedoch zu feinen Nadeln, die bei ca. 56 bis 58° schmolzen. Die *chlor-*, *brom-* und *jodwasserstoffsauren Salze* der drei Körper krystallisirten allgemein in Nadeln, auch wohl in Prismen; analysirt wurden: das schwer lösliche Hydrojodid

[1]) JB. f. 1887, 2167. — [2]) Vgl. über diesen das zweitfolgende Referat. — [3]) Ber. 1888, 3441.

des Methylesters, $C_{16}H_{19}NO_4.HJ$; das Hydrochlorid, -bromid und -jodid des Aethylesters, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$, $C_{17}H_{21}NO_4.HBr$ und $C_{17}H_{21}NO_4.HJ$, endlich das Hydrochlorid und -bromid des Propylesters, $C_{18}H_{23}NO_4.HCl$ und $C_{18}H_{23}NO_4.HBr$. — Einhorn wurde bei Seinen hier und im Vorhergehenden besprochenen Arbeiten wieder durch A. Liebrecht unterstützt, bei der Darstellung und Untersuchung der Cocaylbenzoyloxyessigsäure auch durch J. Krauss.

Derselbe und O. Klein[1]) bewirkten die *Ueberführung des Ecgonins in Cocaïn* und ähnlich constituirte Alkaloïde vermittelst der Einwirkung von Säurechloriden auf den *salzsauren Ecgoninmethyläther*. Letzterer wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Lösung des salzsauren Ecgonins in prächtigen, durchsichtigen Prismen, $C_{10}H_{17}NO_3.HCl.H_2O$, erhalten; er schmolz bei 212°. Mit der gleichen Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, ging er in *Cocaïn* über, welches, aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes durch Ammoniak oder Alkalicarbonat gefällt, alle Eigenschaften des natürlichen Alkaloïds zeigte. Da das Ecgonin auch als Spaltungsproduct der Nebenalkaloïde des Cocaïns auftritt[2]), so ist diese Synthese[3]) von hervorragender technischer Bedeutung. — Auf ganz analoge Art wurden ferner dargestellt: der *Isovalerylecgoninmethyläther*, $C_{10}H_{16}(C_5H_9O)NO_3$, welcher, an sich ölförmig, mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure schön krystallisirte *Salze*, sowie ein *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{25}NO_4)_2.H_2PtCl_6$ (bei 100° getrocknet), in Blättern lieferte; der gleichfalls flüssige *Phenacetylecgoninmethyläther*, $C_{10}H_{16}(C_8H_7O)NO_3$, dessen *Hydrobromid* und *-jodid* aus Alkohol gut krystallisirten, und dessen *Platindoppelsalz* der Formel $(C_{18}H_{23}NO_4)_2.H_2PtCl_6$ entsprach; endlich der *o-Phtalyldiëcgoninmethyläther*, $(C_{10}H_{16}NO_3)_2C_2O_2=C_6H_4$, welcher im krystallinischen Zustande gewonnen wurde, und dessen *Hydrojodid* nebst *Platindoppelsalz*, $C_{28}H_{36}N_2O_8.H_2PtCl_6$,

---

[1]) Ber. 1888, 3335. — [2]) Vgl. Liebermann, diesen JB., S. 2252 ff. — [3]) Vgl. Liebermann und Giesel, folgendes Referat; auch W. Merck, JB. f. 1885, 1718.

die Form von Blättchen besafsen. Dieses Phtalylderivat zeigte ähnliche Wirkungen wie das Cocaïn.

Auch C. Liebermann und F. Giesel[1]) gelangten vom *Ecgonin* aus zu einer *theilweisen Synthese des Cocaïns* und damit, wie aus dem im vorstehenden Referat Bemerkten hervorgeht, zu einer neuen technischen Darstellungsart dieses Alkaloïds. Sie verfuhren umgekehrt wie Einhorn und Klein, indem Sie das Ecgonin zunächst in Benzoylecgonin und darauf dieses in den Methylester umwandelten. Die Benzoylirung des Ecgonins war ohne Erfolg schon von Merck[2]) angestrebt worden; in der That verläuft dieser Procefs, wenn man nach der gewöhnlichen Methode, sei es mit Benzoësäureanhydrid, sei es mit Benzoylchlorid, arbeitet, wenig glatt; es bildet sich vielmehr in beträchtlicher Menge Anhydroëcgonin. Man erzielt jedoch gute Resultate, wenn man eine heifs gesättigte Lösung von Ecgonin in (ca. dem halben Gewicht) Wasser mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Benzoësäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt und das Reactionsproduct zuerst mit Aether, dann mit wenig Wasser behandelt; das gebildete *Benzoylecgonin*, welches ebensowenig wie Ecgonin mit der Benzoësäure eine Verbindung einzugehen vermag, bleibt hierbei ungelöst zurück. Die Krystalle desselben wurden bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade, ohne zu schmelzen, matt; in der Capillare verflüssigten sie sich dagegen bei 86 bis 87°, um dann, einige Zeit auf 125° gehalten, wieder fest zu werden; im entwässerten Zustande weiter erhitzt, schmolzen sie bei 195°[3]). Sie stellten nach A. Fock rhombische Prismen der Combination $\infty \check{P} \infty$, ∞P, $0P$, $\check{P} \infty$ vor, mit dem Axenverhältnifs 0,7124 : 1 : 0,361. Das daraus nach der Methode von Einhorn[4]) durch Behandeln mit Salzsäure und Methylalkohol gewonnene *Cocaïn* bildete nach Fock, in wesentlicher Uebereinstimmung mit den Angaben Tschermak's[5]), monokline Krystalle der Combination $\infty P \infty$, $0P$, $P \infty$,

---

[1]) Ber. 1888, 3196; siehe auch die Nachschrift zu der im zweitfolgenden Referat behandelten Arbeit (S. 2254). — [2]) JB. f. 1885, 1719. — [3]) Vgl. Merck, daselbst, S. 1716; Skraup, daselbst, S. 1717. — [4]) Dieser JB., S. 2244. — [5]) JB. f. 1863, 447.

$+\bar{P}\infty$; Winkel β betrug 73° 42′. — Dieselben bemerken noch, dafs das durch Ammoniak präcipitirte Cocaïn im Ueberfchufs dieses Fällungsmittels nicht leichter löslich sei als in Wasser [1]). Sie beobachteten ferner, dafs, wenn man nach der Fällung des Cocaïns durch Ammoniak oder Soda schnell die zur Lösung gerade hinreichende Menge Wasser zusetzt, nach kurzer Zeit ein Theil des Alkaloïds sich in Nädelchen wieder abscheidet; diese sind wasserfrei, das gefällte Cocaïn dagegen ist vermuthlich wasserhaltig.

C. Liebermann [2]) erhielt auf analogem Wege auch das „*Cinnamylcocaïn*“ aus Ecgonin. Das zur *Acylirung* — so nennt Er allgemein die Einführung von Säureradicalen, d. i. „*Acylen*“ — erforderliche *Zimmtsäureanhydrid* wurde nach drei Methoden: aus Cinnamylchlorid (Siedepunkt unter 25 mm Druck bei 154°) und zimmtsaurem Natrium, aus Cinnamylchlorid und entwässerter Oxalsäure, sowie aus Zimmtsäure mit Essigsäureanhydrid [3]) dargestellt; es krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Bei der Einwirkung auf Ecgonin unter den oben beschriebenen Bedingungen gab es das *Cinnamylecgonin*, $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3$, welches aus der mit kaltem Wasser erhaltenen Lösung des Reactionsproductes, nachdem dieselbe mit Aether von Zimmtsäure befreit und dann eingedampft war, in Nadeln anschofs; aus der alkoholischen Lösung setzte dasselbe sich auf Zusatz von Aether in spiefs- und halmartigen Krystallen ab; diese waren wasserfrei und schmolzen bei 216°. Das *Golddoppelsalz* des Cinnamylecgonins, $C_{18}H_{21}NO_4 . HAuCl_4$, war ein gelber, flockig-krystallinischer Niederschlag, das *Platinsalz* eine gelblichweifse Fällung. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung wurde das Cinnamylecgonin in den *Methylester* übergeführt, das *Cinnamylcocaïn*, $C_9H_{13}(C_9H_7O, CH_3)NO_3$, welches aus der mit Wasser verdünnten und, zur Beseitigung von Zimmtsäuremethylester, mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit durch Soda in bald krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen gefällt wurde. Aus Petrol-

[1]) Vgl. Paul, dieser JB., S. 2243. — [2]) Ber. 1888, 3372. — [3]) Anschütz, JB. f. 1884, 474, 1077.

äther krystallisirte es in rosettenförmig gruppirten Nadeln; sein Schmelzpunkt lag bei 121°. Das *Hydrochlorid* schied sich aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether milchig ab, wandelte sich aber bald in Nädelchen um. Das *Golddoppelchlorid* wurde als citronengelbe, flockig-krystallinische Fällung erhalten, das *Platindoppelchlorid*, $(C_{19}H_{23}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, in wasserfreien Nädelchen vom Schmelzpunkt 217°. Das salzsaure Salz wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte unter Bildung von Bittermandelöl oxydirt. Da letzteres auch bei der Oxydation des Rohcocaïns auftritt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Cinnamylcocaïn unter den Nebenalkaloïden des Cocaïns vorkommt.

Derselbe[1]) stellte ein solches *Nebenalkaloïd des Cocaïns*, das „*Isatropylcocaïn*", im reinen Zustande dar, und zwar aus einem von F. Giesel erhaltenen Rohproducte. Dieses, eine zähe, gelbe Masse, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, von beigemengtem Bittermandelöl mit Aether befreit, und das Alkaloïd durch Soda oder Ammoniak als weifse, kreidige, amorphe Masse ausgefällt. Aus dem Filtrat konnte noch etwas Ecgonin gewonnen werden. Das gefällte Alkaloïd war in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, wenig in Petroläther, durch welchen es daher gut von Resten noch vorhandenen Cocaïns gereinigt werden konnte. Beim Verdunsten der Lösungsmittel blieb es harzig zurück. Die Zusammensetzung des Isatropylcocaïns entsprach der Formel $C_{19}H_{23}NO_4$, während nach Hesse[2]) das Cocamin und Cocaïdin mit dem Cocaïn selbst isomer sein sollen. Es zeigte keinen deutlichen Schmelzpunkt, bei ca. 65° trat Sinterung ein. Die alkoholische Lösung war linksdrehend, bei $p = 4$ und $t = 23^0 [\alpha]_D = -29{,}3^0$. Auch die *Salze* des Isatropylcocaïns wurden nur amorph erhalten. Das *Golddoppelsalz*, $C_{19}H_{23}NO_4 . HAuCl_4$ (bei 125° getrocknet), bildete eine gelbe, das *Platinsalz*, $(C_{19}H_{23}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$ (bei 110°), eine sehr hell gefärbte Fällung[3]). — Das neue Alkaloïd ist nach O. Liebreich ein

---

[1]) Ber. 1888, 2342. — [2]) JB. f. 1887, 2173 f. — [3]) Die Analysen beider Doppelsalze finden sich in der S. 2249 f. besprochenen Abhandlung von Liebermann und Giesel nachgetragen.

starkes Herzgift, ohne anästhesirende Wirkung. — Bei der Behandlung mit Säuren zerfällt das Isatropylcocaïn nach der Gleichung $C_{19}H_{23}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_9H_8O_2 + CH_4O$ in *Methylalkohol*, *Ecgonin* und ein schwer lösliches Gemisch zweier Säuren, $(C_9H_8O_2)_n$, welche der α- und β-Isatropasäure [1]) sehr ähnlich und deshalb als γ- und δ-*Isatropasäure* bezeichnet sind. Wenn man an der einheitlichen Natur des Alkaloïds festhalten will, so wird man annehmen müssen, dafs die eine Säure erst nach der Spaltung aus der anderen entstehe. Wurde diese Spaltung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflufskühler bewirkt, so zeigte sich dabei die merkwürdige Erscheinung, dafs, nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde klar geblieben war, plötzlich eine massenhafte Ausscheidung der Säuren erfolgte [2]). Die γ-Isatropasäure gab ein lösliches, die δ-Säure ein unlösliches Baryumsalz. — Im freien Zustande bildete die auch in kochendem Wasser kaum lösliche γ-*Isatropasäure*, aus 50procentigem Alkohol krystallisirt, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 274°. Das krystallinische *Baryumsalz* zeigte, bei 160° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_9H_7O_2)_2Ba$. Wie dieses, waren auch das *Calcium-*, *Kupfer-* und *Silbersalz* löslich. Der *Methylester*, $C_9H_7O_2(CH_3)$, krystallisirte in Nadeln oder Blättchen, welche bei 174° schmolzen und gegen 330° siedeten; bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Anthracendampf gab er zwar den der monomolekularen Formel entsprechenden Werth, doch hielt die Dampfbildung etwa eine halbe Stunde an, so dafs die Verbindung zweifelsohne ursprünglich polymer ist. Der *Aethylester*, $C_9H_7O_2(C_2H_5)$, bildete bei 146° schmelzende Nadeln. — Die δ-*Isatropasäure*, in kochendem Wasser löslicher als die vorige, krystallisirte aus Alkohol weniger gut als jene und schmolz bei 206°. Ihr *Baryumsalz* hatte, bei 165° getrocknet, wie obiges die Zusammensetzung $(C_9H_7O_2)_2Ba$; das *Calciumsalz* bildete einen weifsen, das *Kupfersalz* einen weifsblauen Niederschlag; das *Silbersalz*, $C_9H_7O_2Ag$, fiel flockig aus, wurde aber

---

[1]) Fittig, JB. f. 1881, 850 f. — [2]) Aehnliches beobachtete Zeisel beim Colchicin, JB. f. 1886, 1730.

beim Kochen krystallinisch. Der *Methyläther*, $C_9H_7O_2(CH_3)$, krystallisirte in Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 76°; bei der Dampfdichtebestimmung gab auch dieser Ester eine der einfachen Formel entsprechende Zahl, die Vergasung im Anthracendampf dauerte drei Minuten an. Der *Aethylester*, $C_9H_7O_2(C_2H_5)$, wurde als zähflüssiges Oel erhalten; nach längerem Kochen unter Rückflufs zeigte er den Siedepunkt 264 bis 270°; das Destillat war dünnflüssig und besafs, bei der Dampfdichtebestimmung momentan versiedend, das durch die gegebene Formel ausgedrückte Molekulargewicht. Die bei den eisessigsauren Lösungen der δ-Isatropasäure, sowie der nicht destillirten γ- und δ-Methyl- nebst -Aethylester, beobachteten Erstarrungspunkte deuteten ebenfalls auf die monomolekularen Formeln hin. Die γ-Säure ähnelt besonders der α-, die δ-Säure der *β-Isatropasäure*; die Nichtidentität der beiden ersteren ergiebt sich indessen schon daraus, dafs die α-Säure bei 240°, ihr Aethyläther bei 181° [1]) schmilzt. Die beiden letztgenannten Säuren zeigen, bei sonstigen Abweichungen, allerdings denselben Schmelzpunkt von 206°; ihre Verschiedenheit documentirt sich aber an den Methylderivaten: den *β-Isatropasäure-Methyläther* erhielt Liebermann als zähe, langsam krystallisirende Masse, deren Schmelzpunkt bei 91° lag. Beim Versuch, auch die *α-Isatropasäure* durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung in den entsprechenden Ester überzuführen, beobachtete Er, dafs dieselbe sich hierbei in eine andere Säure, von den Eigenschaften der β-Isatropasäure, umwandelte, eine Umlagerung, welche sonach in entgegengesetzter Richtung wie die von Fittig und Pagenstecher [2]) beschriebene verlaufen sein würde. — Die *γ-Isatropasäure* trat bei der Spaltung des Alkaloïds ungefähr in doppelt so grofser Menge auf wie die δ-Säure. Das daneben entstehende *Ecgonin* bildete wasserhaltige Krystalle, welche den Schmelzpunkt 198°, nach dem Trocknen bei 140° einen solchen von 205° zeigten; es war ebenso stark linksdrehend, wie aus Cocaïn im engeren Sinne dargestelltes Ecgonin, und erwies sich mit diesem identisch auch durch die

---

[1]) Im Original steht, wohl versehentlich, 131°. — [2]) JB. f. 1879, 719.

von A. Fock untersuchte Krystallform[1]): monosymmetrisch-hemimorphe Combinationen der Flächen $\infty P\infty$, $0P$, ∞P, $P\infty$, mit dem Axenverhältnifs 0,8136 : 1 : 0,6277 und dem Winkel $\beta = 87^{0}8'$. Das *Hydrochlorid* schmolz bei 246°, das *Platindoppelsalz* bei 226°. Neben dem Ecgonin entstand bisweilen auch etwas des in Alkohol schwer löslichen *Anhydroëcgonins* vom Schmelzpunkt 235°. — Liebermann wurde bei dieser Arbeit durch Grüne und Frankfeld, bei einigen Bestimmungen auch durch Homans und Brown unterstützt. In einer Nachschrift theilte Er noch mit, dafs, wie Er und Giesel festgestellt hätten, auch andere Nebenbasen des Cocaïns Ecgonin abspalten[2]).

R. Stockman[3]) erhielt *Hygrin*[4]) aus der alkoholischen Tinctur frischer *Cocablätter*, indem Er dieselbe zum Syrup eindampfte, Kalk hinzusetzte, mit Aether auszog und den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirte. Aus dem milchigen Destillat schied sich das Hygrin in braunen Oeltropfen ab; es besafs einen eigenthümlichen Geruch, schmeckte brennend scharf und erwies sich als ein Gift von stark reizender Wirkung. Es konnte auch aus den bei der Darstellung des Cocaïns entfallenden Mutterlaugen gewonnen werden.

D. B. Dott[5]) stellte für das *Morphinhydrat*, sowohl für das durch Ammoniak gefällte als auch das aus Alkohol krystallisirte, die Formel $8\,C_{17}H_{19}NO_3 . 9\,H_2O$ auf. Er betonte ferner, dafs, entgegen einer viel verbreiteten Angabe, das Krystallwasser schon bei 90 bis 100° entweiche.

O. Hesse[6]) trat dem gegenüber für die gebräuchliche Formel des *Morphinhydrats*, $C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$, ein. Auch bemerkte Er, dafs Er bereits im Neuen Handwörterbuch der Chemie[7]) als Temperatur des Krystallwasserverlustes 90 bis 100° angegeben

---

[1]) Vgl. Tschermak, JB. f. 1865, 452. — [2]) Vgl. S. 2248. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 701. — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2172; Hesse, daselbst, S. 2174. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 701. — [6]) Pharm. Zeitg. 33, 219, 478; Chem. Centr. 1888, 664, 1206 (Ausz.); Pharm. J. Trans. [3] 18, 801; 19, 148; Monit. scientif. [4] 2, 689. — [7]) Bd. 4 (1886), 523.

habe; was die Schmelztemperatur anbetreffe, so liege dieselbe nicht, wie man häufig lese, bei 120°, sondern erst gegen 230°.

D. B. Dott[1]) hielt jedoch daran fest, dafs dem von Ihm analysirten *Morphinhydrat* die oben gegebene complicirtere Zusammensetzung zukomme.

Derselbe und R. Stockman[2]) stellten einige *Morphinderivate* dar und untersuchten deren pharmakologisches Verhalten. Die angeführten Verbindungen sind die folgenden: *Methylmorphimethin* oder *Methocodeïn*[3]); *Monoacetylmorphin*, $C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$[4]); *Diacetylmorphin*, $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$[5]); *Monobenzoylmorphin*, $C_{17}H_{18}(C_7H_5O)NO_3$[6]); *Dibenzoylmorphin*, $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$[7]); *Morphinschwefelsäure*, $C_{17}H_{18}(SO_4H)NO_2$[8]); *Amylmorphin* oder *Morphinamyläther*, $C_{17}H_{18}(C_5H_{11})NO_3$, eine ihren physikalischen Eigenschaften nach noch nicht näher beschriebene Base, die in Form des *Platindoppelsalzes* analysirt wurde und ein leicht krystallisirbares *Hydrochlorid* gab; ferner *Chlorocodid*, $C_{18}H_{20}ClNO_2$[9]); endlich eine, analog wie letzteres, aus Morphin mit Phosphorpenta- und -oxychlorid erhaltene, krystallinische Chlorverbindung, vorläufig *Trichloromorphid* genannt, da ihr *Platindoppelsalz* den der Formel $(C_{17}H_{16}Cl_3NO)_2 . H_2PtCl_6$ entsprechenden Metallgehalt zeigte.

Dieselben[10]) sprachen die Ansicht aus, dafs die Molekularformel des *Morphins* durch $C_{17}H_{19}NO_3$ richtig dargestellt sei; Verbindungen, welche eine Verdoppelung dieser Formel, gemäfs der Annahme von Wright[11]), bedingen würden, konnten Sie nicht erhalten.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 180. — [2]) Daselbst, S. 231. — [3]) Grimaux, JB. f. 1881, 930; Hesse, JB. f. 1883, 1345; Fischer und v. Gerichten, JB. f. 1886, 1713. Die Base könnte auch *Codimethin* oder *Methomorphin-Methyläther* benannt werden (*C. L.*). — [4]) Wright, JB. f. 1874, 863; Beckett und Wright, JB. f. 1875, 760. — [5]) Wright, JB. f. 1874, 863; Hesse, JB. f. 1883, 1344. — [6]) Beckett und Wright, JB. f. 1875, 758. — [7]) Dieselben, daselbst; Wright und Rennie, JB. f. 1880, 957; auch Polstorff, daselbst. — [8]) Stolnikow, JB. f. 1884, 1508. — [9]) Matthiessen und Wright, JB. f. 1869, 725; v. Gerichten, JB. f. 1881, 931 f. (*Chlorcodeïn*). — [10]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 708. — [11]) JB. f. 1874, 864; vgl. auch Chastaing und Barillot, JB f. 1887, 2179.

H. Kunz[1]) erhielt *Morphinhydrojodid* durch Fällung des Hydrochlorids mit Jodkalium und Umkrystallisirung zunächst aus Alkohol, dann aus heifsem Wasser, in haarfeinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche, über Schwefelsäure getrocknet, den der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 . HJ . H_2O$ entsprechenden Jodgehalt zeigten. Aus verdünnter Lösung krystallisirt das Salz mit 2 Mol. Wasser, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Schmidt[2]). — Das *Morphinhydrobromid*[3]) konnte analog durch Umsetzung des Hydrochlorids mit Bromkalium gewonnen werden.

G. Goldschmiedt[4]) studirte in einer sechsten Arbeit über *Papaverin*[5]) zunächst die Oxydation der *Halogenalkylverbindungen* dieses Alkaloïds. Bei der Behandlung von 30 g *Papaverinbenzylchlorid*[6]) mit 100 g übermangansaurem Kalium in zweiprocentiger Lösung bei 40 bis 45° wurden im Filtrat des entstandenen Manganhyperoxyd-Niederschlages Oxalsäure, Benzoësäure und Veratrumsäure aufgefunden; dem Niederschlage waren dagegen beigemengt: eine in verdünnter Salzsäure lösliche Substanz, welche sich als Papaveraldin erwies; eine in kochendem Wasser lösliche und aus diesem in weifsen Nädelchen, aus Alkohol in gröfseren Nadeln krystallisirende, bei 153 bis 154° schmelzende Verbindung, welche als *Benzylpapaveraldinammoniumoxyd* oder *-hydroxyd*, $(C_{20}H_{19}NO_5 . C_7H_7)_2O$ oder $C_{20}H_{19}NO_5 . C_7H_7OH$, angesprochen wird; ferner sehr geringe Mengen eines in kochendem Wasser unlöslichen, erst über 240° schmelzenden, indifferenten Körpers; endlich eine in kochendem Wasser ebenfalls nicht lösliche, in Alkohol ziemlich schwer lösliche und aus diesem in kaum gelblich gefärbten, zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 225° krystallisirende Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$. Durch Sublimation war dieselbe ganz farblos zu erhalten. Sie wurde als Derivat des in

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 307. — [2]) JB. f. 1877, 881; Bauer, JB. f. 1874, 861, fand 3 Mol. Krystallwasser, während aus der Analyse von Winckler, JB. f. 1850, 423, sich die Formel $2(C_{17}H_{19}NO_3 . HJ) . 3H_2O$ berechnet. — [3]) Schmidt, a. a. O. — [4]) Monatsh. Chem. 9, 327; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 307. — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2181 ff. Die dort besprochene Abhandlung ist auch abgedruckt Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 624 bis 642. — [6]) Siehe JB. f. 1886, 1718.

der fünften Abhandlung beschriebenen, sogenannten Hemipinisoïmids, als „*Benzylhemipinisoïmid*“, $C_6H_2(OCH_3)_2{=}C_2O_2NC_7H_7$, diagnosticirt: bei längerem Kochen mit Kalilauge wurde sie nämlich in Benzylamin und eine als Hemipinsäure angesprochene Säure [1]) gespalten, durch kurzes Erhitzen damit aber in „*Benzylhemipinaminsäure*“, $C_{17}H_{17}NO_5$, übergeführt. Diese, aus dem nadelförmigen *Kaliumsalze* in Freiheit gesetzt, schied sich aus Alkohol als dichter Krystallfilz ab; ihr *Silbersalz* bildete eine weifse, flockige Fällung, das *Bleisalz* einen aus mikroskopischen Rhomben bestehenden Niederschlag, das *Calciumsalz* ziemlich leicht lösliche Nädelchen, $(C_{17}H_{16}NO_5)_2Ca$. Durch Erhitzen wandelte die Aminsäure sich wieder in das Imid um. — Bei der Oxydation des *Papaverinäthylbromids* [2]) mit Kaliumpermanganat resultirten: Essigsäure, Oxalsäure, Veratrumsäure, Papaveraldin und als Hauptproduct das der eben besprochenen Verbindung analoge, dem Aethylhemipinimid [3]) isomere „*Aethylhemipinisoïmid*“, $C_{12}H_{13}NO_4$. Dieses wurde aus Alkohol in gelblichen, durch Sublimation aber in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 226 bis 227° erhalten. Durch Kalilauge wurde es in erster Phase in die dem entsprechenden Benzylderivat sehr ähnliche „*Aethylhemipinaminsäure*“, $C_{12}H_{15}NO_5$, übergeführt, in zweiter Phase aber in Aethylamin und die als Hemipinsäure angesprochene Säure gespalten. Die Bildung der „Alkylhemipinisoïmide“ ist nun mit der bisherigen Auffassung des Papaverins als eines Chinolinabkömmlings nicht vereinbar; die Halogenalkylverbindungen eines solchen hätten bei der Oxydation vielmehr substituirte Alkylformylanthranilsäuren liefern sollen [4]). Konnte demnach die Entstehung des nur in geringerer Menge gewonnenen Hemipinisoïmids selbst anfangs noch als auf einer secundären Reaction beruhend angenommen werden, so war dies jetzt durchaus unwahrscheinlich geworden. Dagegen finden die hier erörterten Thatsachen ihre volle Erklärung in der Annahme, dafs das

---

[1]) Vgl. die Bemerkung im JB. f. 1887, 2182, sowie das zweitfolgende Referat. — [2]) Siehe JB. f. 1886, 1717. — [3]) Liebermann, daselbst, S. 1483. — [4]) Vgl. Claus u. Glyckherr, JB. f. 1883, 1322; Bamberger, JB. f. 1887, 1045 f.

Papaverin ein Derivat des Isochinolins sei[1]). Dem entsprechend wurden denn auch die bisher unter den Namen „Dimethoxylchinolin“ und „Dimethoxyl-“ resp. „Dioxycinchoninsäure“ beschriebenen Abbauproducte des Papaverins als *Dimethoxylisochinolin* und *Dimethoxyl-* resp. *Dioxyisochinolincarbonsäure* erkannt[2]). Die aus der Dioxysäure bei der Destillation mit Zinkstaub entstehende Base, welche früher[3]) für Chinolin gehalten wurde, ist in Wahrheit *Isochinolin*. Bei einem neuen Versuch wurde sie aus dem nach längerem Erhitzen jener Säure auf den Schmelzpunkt resultirenden Rückstande — *Dioxyisochinolin*, einem aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden, um 230° schmelzenden Körper — dargestellt. Ihr *Platindoppelsalz* zeigte den Schmelzpunkt 240 bis 242°, annähernd denselben also, welchen Hoogewerff und van Dorp ursprünglich für nicht ganz reines Chloroplatinat gefunden hatten[4]). Das sogenannte Dimethoxylchinolin ferner lieferte bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium nicht Chinolinsäure, sondern, den Angaben der eben genannten Forscher über das Verhalten des Isochinolins[4]) entsprechend, „Hemipinsäure“ und Cinchomeronsäure; letztere schmolz bei 257 bis 258°; ihr Hydrochlorid fand v. Lang krystallographisch vollkommen identisch mit dem vor Jahren[5]) von Ihm gemessenen Skraup'schen Präparate.

Auf Grund dieser Resultate stellte Derselbe[6]) in einer siebenten Abhandlung für das *Papaverin* eine neue Structurformel auf, in welcher dem gesammten chemischen Verhalten, sowie auch der optischen Inactivität[7]) des Alkaloïds Rechnung getragen ist und nur noch bezüglich der Stellung der beiden Methoxylgruppen im Benzoltheile des Dimethoxylisochinolin-Restes zweifelhaft bleibt, ob dieselbe durch 1, 2 oder 3, 4 auszudrücken sei. Diese beiden Methoxyle finden sich in der bei den ver-

---

[1]) Ueber die Bildung von Phtalimid und Alkylphtalimiden aus Isochinolin und dessen Halogenalkylverbindungen siehe Goldschmiedt, dieser JB., S. 1210. — [2]) Vgl. auch diesbezüglich die betreffende Note im JB. f. 1887, 2182. — [3]) JB. f. 1885, 1701. — [4]) Daselbst, S. 971. — [5]) JB. f. 1880, 824. — [6]) Monatsh. Chem. 9, 349; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 329. — [7]) Vgl. Goldschmiedt, dieser JB., S. 447.

schiedenen Oxydationsversuchen erhaltenen „Hemipinsäure“ wieder. Da nun diese Säure — wie im Jahresberichte, dem folgenden Referate vorgreifend, schon bemerkt wurde — sich bei weiterer Untersuchung als verschieden von der wirklichen Hemipinsäure, aus Narcotin, herausgestellt hat, die Methoxyle demnach thatsächlich weder die eine noch die andere Stellung einnehmen, so sei die Papaverinformel hier in der folgenden, nicht völlig aufgelösten Modification wiedergegeben:

$$(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}H_3C_6-CH_2-[=C=N-CH=CH-][=C_6H_2(OCH_3)_2].$$

Das Alkaloïd ist demnach ein m-p-Dimethoxylbenzyldimethoxylisochinolin. Das sogenannte *Papaveraldin*, die *Papaverinsäure* und die *Pyropapaverinsäure* besitzen die Formeln:

$$(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}H_3C_6-CO-[=C=N-CH=CH-][=C_6H_2(OCH_3)_2],$$

$$(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}H_3C_6-CO-[-C=N-CH=CH-C(COOH)=C(COOH)],$$

$$(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}H_3C_6-CO-[-C_{[\alpha]}=N-CH=CH-C_2H(COOH)_{[\gamma\,(\beta?)]}].$$

Das Papaveraldin ist Dimethoxylphenyl-dimethoxylisochinolinketon (Dimethoxylbenzoyldimethoxylisochinolin), während die Papaverinsäure und die Pyropapaverinsäure als Dimethoxylbenzoyl- (oder Veratroyl-)pyridindi- und -monocarbonsäure zu betrachten sind. Die *Dimethoxylisochinolincarbonsäure* endlich hat die Structur

$$[-(COOH)C=N-CH=CH-][=C_6H_2(OCH_3)_2].$$

Derselbe und O. Ostersetzer[1]) wurden, wie in einer achten Abhandlung über *Papaverin* mitgetheilt ist, zu einer näheren Vergleichung der aus diesem Alkaloïd gewonnenen „*Hemipinsäure*“ mit der aus *Narcotin*, beziehungsweise Opiansäure, erhältlichen *Hemipinsäure* durch die Beobachtung veranlaſst, daſs erstere beim Erhitzen ihres Aethylaminsalzes nicht das aus letzterer auf gleiche Weise zuerst von Liebermann[2]) dargestellte *Hemipinäthylimid* vom Schmelzpunkt 96 (bis 98)° lieferte, sondern wieder das oben angeführte „*Aethylhemipinisoïmid*“, welches im reinen Zustande jetzt den Schmelzpunkt

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 762; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 861. — [2]) JB. f. 1886, 1483.

230° zeigte. In der That stellte sich denn auch die Nichtidentität der beiden Säuren alsbald heraus. — Die eigentliche *Hemipinsäure* wurde aus der durch Oxydation des Narcotins erhaltenen Opiansäure theils durch Behandeln mit Aetzkali, theils, nach Liebermann[1]), durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Zerlegung des so resultirenden Hemipinimids bereitet. Sie wurde nur in Prismen mit 2 Mol. Wasser beobachtet; dieselben waren nach Brezina monoklin und stimmten auffallender Weise in den Winkeln ($\beta = 87^{0} 33'$) mit den durch v. Lang[2]) gemessenen Hemipinsäurekrystallen mit $^1/_2$ Mol. Wasser überein. Gleichgültig, ob entwässert oder nicht, schmolz die Säure in offener Capillare, langsam erhitzt, bei 160 bis 161°, wie auch Schilbach[3]) gefunden hat, rasch erhitzt aber erst bei 172 bis 175°; dafs unter Anwendung einer gröfseren Flamme ein noch höherer Schmelzpunkt, von 179 bis 182°, entsprechend den von verschiedenen Seiten vorliegenden Angaben[4]), erreichbar ist, scheint nicht ausgeschlossen, handelt es sich doch überhaupt, genau genommen, um den „Zersetzungspunkt“, bei welchem die Umwandlung in das bei 166 bis 167° schmelzende *Anhydrid* stattfindet. In einer beiderseits geschlossenen Capillare, in welcher daher das abgespaltene Wasser nicht entweichen kann, schmilzt die vorher vom Krystallwasser befreite Säure bereits um 156 bis 158°, die wasserhaltige sogar schon wenig über 100°. Die einprocentige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelborangefarbigen Niederschlag; Silbernitrat, in geringer Menge zugesetzt, fällt dieselbe nicht, in etwas gröfserer Menge giebt dasselbe nur beim Kochen, im Ueberschufs jedoch schon in der Kälte, einen krystallinischen Niederschlag. — Die *Papaverin-„Hemipinsäure“* krystallisirte entweder in wasserfreien Nadelrosetten, oder in kurzen Prismen mit 1 Mol., oder endlich in zwei bis drei Millimeter langen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Letztere

---

[1]) JB. f. 1886, 1483. — [2]) JB. f. 1867, 520; vgl. auch Lüdecke (bei Schilbach), JB. f. 1886, 1723. — [3]) Siehe die vorstehende Note. — — [4]) Vgl. Wöhler, Berzelius' JB. 24, 433, sowie die Abhandlungen von Beckett und Wright, JB. f. 1876, 806; Wegscheider, JB. f. 1882, 927; Liebermann, JB. f. 1886, 1481.

waren nach Brezina rhombisch, mit den Flächen (010), (001), (110) und dem Axenverhältnifs $a:b = 0,3653:1$. In offener Capillare schmolz sie, je nachdem sehr langsam oder sehr rasch erhitzt wurde, bei 174 bis 175° oder bei 190 bis 194°; dem entsprechend war früher [1]) 179 bis 182° notirt. Sie wandelt sich dabei ebenfalls in *Anhydrid* um, welches letztere, durch wiederholte Sublimation gereinigt, etwas höher, als vordem angegeben, schmilzt, nämlich bei 175°, nach vorheriger Sinterung. Bei vorsichtigem Erhitzen in beiderseits zugeschmolzener Capillare konnte der Schmelzpunkt der Säure bis auf 172 oder 173,5° herabgedrückt werden. Dieselbe war in Wasser schwieriger löslich, als die wahre Hemipinsäure. Die einprocentige Lösung gab mit Eisenchlorid einen zinnober- bis orangefarbigen, mit Silbernitrat, auch wenn dieses nur in geringer Menge zugesetzt wurde, einen krystallinischen Niederschlag, der theils aus Nädelchen, theils aus rhombischen Blättchen bestand. Das aus dem Ammoniumsalze erhaltene *Silbersalz* hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_6Ag_2$.

Dieser Säure ertheilte G. Goldschmiedt [2]) sodann in einer neunten Abhandlung über *Papaverin* die Bezeichnung *Metahemipinsäure*, da der Name Isohemipinsäure bereits anderweitig vergeben ist. Die von ihr erhaltenen Derivate sind also umzutaufen in: *Metahemipinimid*, *Metahemipinäthyl-* und *-benzylimid*, *Metahemipinäthyl-* und *-benzylaminsäure*. Dafs die Säure sich von der Orthophtalsäure ableitet, geht, wie aus ihrer Bildung aus Dimethoxylisochinolin und ihrer Umwandlung in Anhydrid, auch daraus hervor, dafs sie die Fluoresceïnreaction zeigt. In der Kalischmelze liefert sie Protocatechusäure. Sie ist demnach $C_6(COOH_{[1]}, COOH_{[2]}, H, OCH_{3[4]}, OCH_{3[5]}, H)$ und das Papaverin mufs die Structur

$$(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}H_3C_6-CH_2-[=C=N-CH=CH-][=C_6H_2(OCH_3)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}]$$

besitzen: es ist als *m-p-Dimethoxylbenzyl-B 2, 3-Dimethoxylisochinolin* definirt.

---

[1]) JB. f. 1885, 1698; f. 1887, 2182. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 778; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 877.

A. Stransky[1]) untersuchte die aus den *Alkylhalogenverbindungen des Papaverins*[2]) durch Kalilauge abzuscheidenden *Basen.* Die hierüber vorliegenden Angaben von Claus und Hüetlin[3]) fand Er dabei nicht bestätigt. Die aus Papaverinäthylbromid und -benzylchlorid erhaltenen Basen zeigten die Zusammensetzung von Ammoniumoxyden, analog den von La Coste[4]) und Möller[5]) beschriebenen Derivaten des Chinolins und Chinaldins, während die aus Papaverinmethyljodid gewonnene Base sich als ein Ammoniumhydroxyd erwies. Alle drei Basen waren krystallisirbar, in kaltem Wasser schwer, in heifsem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich, von alkalischer Reaction. — Das durch fünfstündiges Kochen einer Lösung von 1 Thl. Papaverinäthylbromid in 10 Thln. Wasser mit 2 Thln. Kalihydrat zunächst als braunes, beim Schütteln krystallinisch werdendes Harz abgeschiedene *Aethylpapaveriniumoxyd*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5)_2O$ (bei 100° getrocknet), wurde nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in prismatischen Tafeln erhalten, die an der Luft rasch verwitterten. Beim Auflösen in verdünnter Salzsäure gab es das schon bekannte *Papaverinäthylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$ (im Vacuum entwässert), weifse, rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 80°; das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, bildete lichtgelbe, tafelförmige Kryställchen, das *Pikrat*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5{-}OC_6H_2(NO_2)_3$, hellgelbe, bei 175° schmelzende Tafeln, das *Dichromat*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5)_2Cr_2O_7$, gelbe Nadeln oder orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 78°. — Das auf analoge Weise dargestellte *Benzylpapaveriniumoxyd*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7)_2O$, zuerst ebenfalls harzförmig ausfallend, wurde durch wiederholte Umkrystallisirung in langen Nadeln erhalten, die bei 165° schmolzen. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure wurde *Papaverinbenzylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7Cl$, regenerirt, dessen schon von Goldschmiedt erwähntes *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7Cl)_2 . PtCl_4$, als weifser, kry-

[1]) Monatsh. Chem. 9, 751; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 807. — [2]) Siehe JB. f. 1886, 1717 f. — [3]) JB. f. 1885, 1696. — [4]) JB. f. 1882, 1073 f. — [5]) JB. f. 1887, 1027 f.

stallinischer Niederschlag beschrieben wird. Das *Dichromat*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7)_2Cr_2O_7$, und das *Pikrat*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_7 -OC_6H_2(NO_2)_3$, bestanden aus gelben, mikroskopischen Tafeln; jenes schmolz bei 85°, dieses bei 185°. — Das *Methylpapaveriniumhydroxyd*, $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3OH$, wurde aus dem entsprechenden Jodide durch Kali schon in der Kälte, vollständiger jedoch erst nach kurzem Kochen, als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden; durch verdünntes Ammoniak wurde es nicht gefällt. Beim Abdunsten der alkoholischen Lösung blieb es in grünlichgelben, verwitternden Krystallen zurück, deren Schmelzpunkt bei 215° lag. Das *Chlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl$, bildete weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 75°, das schwer lösliche *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, Täfelchen von ebenfalls weifser Farbe, das *Dichromat*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3)_2Cr_2O_7$, gelbe, bei 85° schmelzende Nädelchen, das *Pikrat*, $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3-OC_6H_2(NO_2)_3$, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 205°.

E. v. Seutter[1]) erhielt ein *Additionsproduct von Papaverin und o-Mononitrobenzylchlorid*. Eine innige Mischung von 20 g des ersteren mit 12 g des letzteren wurde fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, die Masse mit kochendem Wasser aufgenommen und die trübe Flüssigkeit zur Entfernung überschüssigen Nitrobenzylchlorids mit Aether ausgeschüttelt; es schieden sich dann schöne, hellgelbe Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_6(NO_2)Cl . (x + 4)H_2O$ ab. Dieselben verwitterten sehr schnell; bei 110° verloren sie in einem Versuche 9, in einem anderen 6 Mol. Wasser, im Vacuum oder über Schwefelsäure gaben sie 4 Mol. davon ab. Sie schmolzen beim Erwärmen im Krystallwasser; ohne dieses zeigten sie bei etwa 105 bis 114° nur vorübergehendes Erweichen. In Alkohol war das Chlorid leicht löslich. Das *Platindoppelsalz*, $[C_{20}H_{21}NO_4 . C_7H_6(NO_2)Cl]_2 . PtCl_4$, (bei 100° getrocknet), wurde als schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich selbst in heifsem Wasser und Alkohol nur sehr wenig löste. Durch doppelte Umsetzung wurden ferner aus dem Chloride dargestellt: das *Nitrat*,

---

[1]) Monatsh. Chem. **9**, 857; Wien. Akad. Ber. (IIb) **97**, 818.

$2[C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6(NO_2)NO_3].3H_2O$, das um 215° schmelzende *Pikrat*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6(NO_2)-OC_6H_2(NO_2)_3$, und das *Dichromat*, $[C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6(NO_2)]_2Cr_2O_7$, alle drei Salze in sehr schwer löslichen Prismen krystallisirend. Beim Behandeln des Chlorids oder Nitrats mit Natronlauge konnte ein faſsbares Product nicht gewonnen werden.

Derselbe [1]) stellte auch das *Papaverin-Phenacylbromid*, ein Analogon der betreffenden, von Bamberger [2]) und Goldschmiedt [3]) untersuchten Derivate des Chinolins und Isochinolins, dar, indem Er 10 g des Alkaloïds mit 6 g des Bromids auf 70 bis 80° erwärmte und die nach vorgängiger Verflüssigung wieder erstarrte Masse mit kochendem Wasser behandelte; das Filtrat setzte das Additionsproduct in gelben, spitzen, fächerartig gruppirten Pyramiden ab, welche die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5-CO-CH_2Br).(2+3)H_2O$ besaſsen: von den 5 Mol. Krystallwasser entwichen drei beim Liegen an der Luft, die beiden anderen im Exsiccator. Das entwässerte Bromid zeigte bei 190° Erweichung, unter gleichzeitiger Zersetzung. Es wurden aus ihm durch doppelte Umsetzung die nachstehenden Verbindungen gewonnen: das in gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln anschieſsende *Chlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_8H_7OCl.6(?)H_2O$, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_4.C_8H_7OCl)_2.PtCl_4$, einen schwach röthlich gefärbten, krystallinischen Niederschlag bildete; das *Nitrat*, $C_{20}H_{21}NO_4.(C_8H_7O)NO_3.2H_2O$, gelbliche, fächerförmig angeordnete, schwer lösliche Spieſse; das *Pikrat*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_8H_7O-OC_6H_2(NO_2)_3$, seidenglänzende Nadeln, die bei 180 bis 182° unter Schwärzung schmolzen; das *Dichromat*, $(C_{20}H_{21}NO_4.C_8H_7O)_2Cr_2O_7$, aus Spieſsen zusammengesetzte Krystallfächer; endlich das *Sulfat*, mehrere Centimeter lange, ziemlich leicht lösliche Nadeln. Beim Versetzen einer Lösung des Bromids mit verdünnter Natronlauge fiel sogleich ein orangerother, voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde beim Erhitzen mit Wasser gelb, ohne sich jedoch aufzulösen; auch in Aether war er un-

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 1035. — [2]) JB. f. 1887, 1045. — [3]) Dieser JB., S. 1211.

löslich. Von Alkohol wurde er in der Kälte nur wenig, mit rother Farbe, aufgenommen; beim Erwärmen entfärbten sich sowohl die Flüssigkeit, wie der Niederschlag, und letzterer ging in Lösung, um beim Erkalten in Gestalt farbloser Nadeln wieder zu erscheinen. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löste er sich mit rother Farbe, und aus diesen Flüssigkeiten bildeten sich gleichfalls schwach gefärbte, resp. gelbe Krystalle; die Benzollösung schied daneben amorphe Substanz ab. Als der rothe Körper im trockenen Zustande erhitzt wurde, erfolgte bei etwa 75° wiederum Entfärbung; der entfärbte Körper schmolz sodann bei 185 bis 187°. Dieser, identisch mit den aus den Lösungen erhaltenen, mehr oder weniger farblosen Krystallen, erwies sich als *Phenacetylpapaveriniumoxyd*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_8H_7O)_2O$. Den rothen Körper hält v. Seutter für das entsprechende *Hydroxyd*, da er bei der Umwandlung in das farblose Oxyd durch Erwärmen ungefähr die dafür berechnete Wassermenge abgab. Das Phenacetylpapaveriniumoxyd bildet sich aus dem Bromid, Chlorid, Nitrat und Sulfat auch schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösungen, was bei der Darstellung des Bromids zu berücksichtigen ist.

W. Roser[1]) nahm die die Spaltung des *Narcotins* durch Jod betreffenden Versuche von Jörgensen[2]) wieder auf. Das Alkaloïd wurde in der 20 fachen Menge 80 procentigen Alkohols unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöst und mit 3 Mol. Jod zehn Stunden lang gekocht; beim Erkalten schied sich ein Gemenge von *Tarconinmethylsuperjodid* (dem „Tarconiumtrijodid" des genannten Chemikers) und *Jodtarconinmethylsuperjodid* in Nadeln ab, neben welchen als anderes Spaltungsproduct Opiansäure gebildet war, entsprechend den Gleichungen: $C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3J . J_2 + C_{10}H_{10}O_5 + 3HJ$ und $C_{22}H_{23}NO_7 + 8J + H_2O = C_{12}H_{11}JNO_3J . J_2 + C_{10}H_{10}O_5 + 4HJ$. Aus 10 g Narcotin resultirten 14,5 g der gemischten Superjodide. Diese wurden, mit Wasser übergossen, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt; aus dem

[1]) Ann. Chem. 245, 311. — [2]) JB. f. 1869, 714 f.; f. 1870, 814.

heifsen Filtrat fiel zuerst das schwer lösliche *Jodtarconinmethyljodid*, später das *Tarconinmethyljodid* nieder. — Das *Jodtarconinmethyljodid*, $C_{11}H_8JNO_3.CH_3J$, entspricht dem Methylbromtarconiumjodid v. Gerichten's[1]). Es erschien bei der Krystallisation aus Wasser zuerst in langen, gelben Nadeln, dann in kleinen, gelblichweifsen, kugelig aggregirten Nädelchen, wandelte sich aber unten der Flüssigkeit bald in kurze, gelbe, dichroïtische Prismen um. Mit Jod gab es wieder das *Superjodid*, $C_{11}H_8JNO_3.CH_3J.J_2$, welches aus kochendem Alkohol in dunklen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirte. Mit Chlorsilber entstand *Jodtarconinmethylchlorid*, welches aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, $C_{11}H_8JNO_3.CH_3Cl.H_2O$, anschofs und ein schwer lösliches *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{11}JNO_3)_2PtCl_6$, in kurzen, glänzenden Nädelchen, ein leicht zersetzliches *Golddoppelsalz*, $(C_{12}H_{11}JNO_3)AuCl_4$, in feinen, gelben Nädelchen, sowie ein *Quecksilberdoppelsalz* in langen, weifsen Nadeln lieferte. Das Chlorid wurde durch Alkalien nicht gefällt. Beim Erhitzen spaltete es gleichzeitig mit dem Krystallwasser Chlormethyl ab, und zwar begann diese Zersetzung bei 130°. Das als granatrothes Pulver zurückbleibende *Jodtarconin* krystallisirte aus wässeriger Lösung in gelbrothen Nadeln, $C_{11}H_8JNO_3.H_2O$, die ihr Krystallwasser bei 120° verloren. Dasselbe gab ein *Hydrochlorid*, $C_{11}H_8JNO_3.HCl.2H_2O$, in gelben, seidenglänzenden Nadeln. — Das neben dem Jodtarconinmethyljodid erhaltene, leichter lösliche *Tarconinmethyljodid*, $C_{11}H_9NO_3.CH_3J$, stellte gelbe Nadelbüschel vor. Mit Jod regenerirte es das *Superjodid*, $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.J_2$, welches aus Alkohol oder Eisessig in langen, rothbraunen Nadeln gewonnen wurde und bei 160° schmolz. Das aus dem Jodid bereitete *Tarconinmethylchlorid*, welches aus Alkohol nach Zusatz von Aether in feinen, schwach gelblichen Nädelchen krystallisirte und namentlich in verdünnten Lösungen intensiv gelbgrün fluorescirte, gab ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{12}NO_3)_2PtCl_6$. Durch einfaches Erhitzen konnte es nicht in Methylchlorid und Tarconin gespalten werden,

---

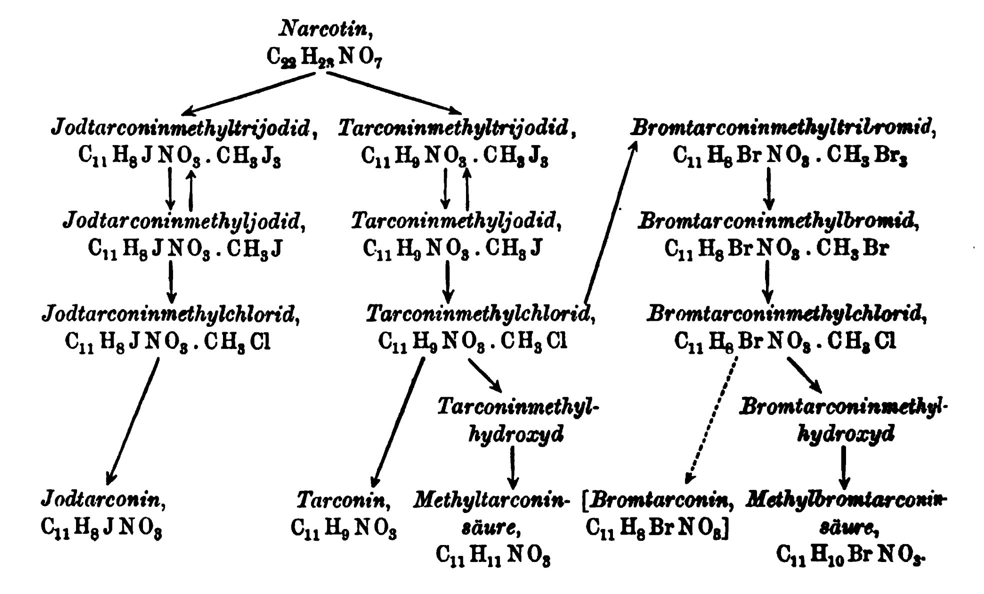
[1]) JB. f. 1882, 1102 f.

wohl aber durch vierstündige Behandlung mit 7 Thln. concentrirter Salzsäure bei 140 bis 150°; das hierbei in weifsen Nadeln resultirende *Hydrochlorid des Tarconins*[1], $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.3H_2O$, lieferte ein gelbes, amorphes *Platindoppelsalz*. Die bei der Umsetzung des Tarconinmethylchlorids mit Silberoxyd erhaltene, stark fluorescirende Lösung des *Tarconinmethylhydroxyds* setzte beim Kochen glänzende Kryställchen von *Methyltarconinsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$, ab, indem sich gleichzeitig Formaldehyd entwickelte; die Ammoniumbase hatte sich also in derselben Weise gespalten, wie es v. Gerichten (S. 2266) an der Bromtarconinmethylverbindung beobachtet hatte, gemäfs der Gleichung: $C_{11}H_9NO_3.CH_3OH = C_{11}H_{11}NO_3 + CH_2O$[2]. Die sogenannte Methyltarconinsäure war in Wasser und in Alkohol so gut wie unlöslich; von Mineralsäuren, sowie Kali- und Natronlauge wurde sie leicht aufgenommen, nicht aber von Ammoniak; aus der alkalischen Lösung wurde sie durch Kohlensäure gefällt, aus der salzsauren durch Natriumacetat[3], obgleich sie sich andererseits auch in verdünnter Essigsäure auflöste. Ihr *Hydrochlorid* bildete weifse, kugelförmig zusammengehäufte, wasserhaltige Nadeln, das *neutrale Sulfat*, $(C_{11}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4.6H_2O$, gelbliche Kryställchen, das *saure Sulfat*, $C_{11}H_{11}NO_3.H_2SO_4.3H_2O$, kleine, weifse Prismen. — Als zur wässerigen Lösung des Tarconinmethylchlorids Bromwasser gefügt wurde, schied sich ein krystallinisch-flockiges, gelbes *Bromtarconinmethylsuperbromid*, $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br.Br_2$, ab, dann ein schweres, rothes, *höheres Superbromid*, welches letztere sich beim Liegen an der Luft wieder in das gelbe zurückwandelte. Dieses konnte durch behutsame Umkrystallisirung aus Alkohol oder besser Eisessig in vierseitigen, goldgelben Tafeln gewonnen werden, deren Schmelz- und Zersetzungstemperatur bei 165° lag. Beim Kochen mit Alkohol,

---

[1] Vgl. Wright, JB. f. 1877, 882 f. — [2] Diese Gleichung darf nicht dahin mifsverstanden werden, dafs der Formaldehyd aus der additionell geschriebenen Methylhydroxyd-Gruppe entstehe. Denn aus Bromtarconinäthyljodid wird, wie v. Gerichten dargethan hat, durch Barytwasser Aethylbromtarconinsäure gebildet. — [3] Vgl. dazu Plugge, JB. f. 1886, 1705 f.

oder einfacher durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, gab es das *Bromtarconinmethylbromid*, welches aus der wässerigen Lösung zunächst in langen, schwefelgelben Nadeln anschofs; dieselben repräsentirten jedoch eine labile Modification und verwandelten sich allmählich in flach prismatische Krystalle. Beide Formen zeigten die Zusammensetzung $C_{11}H_6BrNO_3 . CH_3Br . H_2O$. Das entsprechende *Chlorid* trat in feinen Nadeln auf; es lieferte ein gelbrothes *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2PtCl_6$, ein gelbes, nadeliges *Golddoppelsalz*, $(C_{12}H_{11}BrNO_3)AuCl_4$, und ein weifses, ebenfalls nadeliges *Quecksilberdoppelsalz*. Als das Bromtarconinmethylbromid in wässeriger Lösung mit Silberoxyd zersetzt und die erhaltene *Ammoniumhydroxyd*-Lösung nach Zugabe von Barythydrat gekocht wurde, erfolgte die, wie oben erwähnt, schon von v. Gerichten beobachtete Reaction: es schied sich das krystallinische *Baryumsalz der Methylbromtarconinsäure* ab, aus welchem durch Essigsäure die *Methylbromtarconinsäure*, $C_{11}H_{10}BrNO_3$, mit dem Schmelzpunkt 233°, in Freiheit gesetzt wurde. — Die hauptsächlichsten der von Roser beschriebenen Verbindungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, in welche der Vollständigkeit wegen noch das Bromtarconin aufgenommen ist:



Derselbe[1]) behandelte in einer zweiten Arbeit über das *Narcotin* die Methyl- und Aethylderivate dieses Alkaloïds. *Narcotinmethyljodid* wurde durch mehrstündiges Erwärmen der gemischten Componenten als ein in kaltem Wasser unlösliches, in heifsem Wasser und in Alkohol lösliches, dickflüssiges Oel erhalten. Beim Digeriren desselben mit Chlorsilber ergab sich zunächst eine als *Narcotinmethylsilberdoppeljodid* angesprochene Abscheidung; das schliefslich in leicht löslichen Nadelbüscheln resultirende *Narcotinmethylchlorid* lieferte ein *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3)_2PtCl_6$, und ein *Golddoppelsalz*, welche beide, in Wasser mehr oder weniger unlöslich, aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen krystallisirten, sowie ein *Quecksilberdoppelsalz* als krystallinisches Präcipitat, welches in heifsem Wasser zuerst schmolz, dann sich auflöste. Mit Natron gab die Lösung des Chlorids einen schweren, sich zusammenballenden Niederschlag, welcher bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit zu einem klaren Oele schmolz, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich war und sehr wahrscheinlich aus *Narcotinmethylhydroxyd* bestand. Bei längerem Stehen unter Wasser, schneller beim Kochen damit, lagerte sich dieses zu einer in feinen, weifsen, glänzenden Nadeln krystallisirenden, tertiären Base um, welche dem Narceïn zum Verwechseln ähnlich war und deshalb als *Pseudonarceïn* bezeichnet wird. Krystallwasserhaltig zeigte letzteres die Zusammensetzung $C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O$ und war demnach in diesem Zustande mit jenem Alkaloïd $(C_{23}H_{29}NO_9 . 2H_2O)$ metamer. Von kaltem Wasser wurde es wenig, von heifsem und von Alkohol leicht, von Aether nicht gelöst. Das Krystallwasser entwich zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig bei 100°. Der Schmelzpunkt lag gegen 175°; bei längerem Erwärmen sinterte das Pseudonarceïn jedoch schon um 140 bis 150°, unter gleichzeitiger Zersetzung, zusammen. Durch Chlorwasser und Ammoniak wurde es roth gefärbt; in concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit braungelber Farbe, die beim Erhitzen in ein schmutziges Violett überging. Es erwies sich sich optisch inactiv.

---

[1]) Ann. Chem. 247, 167.

Von Alkalilauge, auch Ammoniak, wurde es gelöst, durch Kohlensäure aber wieder gefällt; aus Essigsäure schied es sich unverändert ab. Das *Sulfat* des Pseudonarceïns, $(C_{23}H_{27}NO_8)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$, krystallisirte in centrisch gruppirten Nadeln, das *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{27}NO_8 . HCl . 3H_2O$, in einer labilen, nadeligen, und einer stabilen, prismatischen Form; das in Wasser so gut wie unlösliche *Platindoppelsalz*, $(C_{23}H_{27}NO_8)_2 . H_2PtCl_6$, setzte sich aus Salzsäure in mikroskopischen, monoklinen, oft kammartig verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 196 bis 198° ab; das *Golddoppelsalz* krystallisirte aus Alkohol nach Zusatz von Wasser in gelbrothen, bei 130° schmelzenden Nadeln; das *Quecksilberdoppelsalz* trat in Nadeldrusen mit dem Schmelzpunkt 120 bis 123° auf; das *Superjodid* bildete braune Nädelchen, welche eine blaue Lösung gaben. — Das *Narceïn* unterschied sich vom Pseudonarceïn, aufser durch die Zusammensetzung im krystallwasserfreien Zustande, hauptsächlich nur durch den Schmelzpunkt, welcher bei einem Präparat aus der Merck'schen Fabrik gegen 165° gefunden wurde[1]; bei längerem Erhitzen schmolz auch das Narceïn unter Zersetzung schon gegen 140°. In seinem sonstigen Verhalten und in seinen Salzen, von welchen das *Hydrochlorid*[2] ebenfalls in Nadeln und in Prismen auftrat, das wasserfreie *Platindoppelsalz*[1] bei 195 bis 196° und das *Quecksilberdoppelsalz* bei 118 bis 122° schmolz, stimmte es mit dem Pseudonarceïn fast ganz überein. — Aethylderivate des Narcotins sind schon von Beckett und Wright[3] dargestellt. Roser erhielt das *Narcotinäthyljodid* als ein in kaltem Wasser wenig lösliches, dickes Oel; vom *Bromid* giebt Er bezüglich der Eigenschaften nur an, dafs es leicht löslich, sowohl in Wasser, wie in Alkohol, sei. Das nicht krystallisirt gewonnene *Chlorid* gab ein schwer lösliches *Platin-* und ein in heifsem Wasser lösliches *Quecksilberdoppelsalz*. Aus seiner Lösung wurde durch Natronlauge das dem entsprechenden Methylderivat durchaus ähnliche *Narcotinäthylhydroxyd* gefällt, welches sich in analoger Weise

---

[1]) Vgl. Claus und Meixner, diesen Bericht, S. 2274. — [2]) Vgl. Petit, JB. f. 1872, 755 f. — [3]) JB. f. 1876, 806.

wie jenes in das isomere, tertiäre *Pseudohomonarceïn* (resp. *Homopseudonarceïn*) umlagerte. Dieses glich seinerseits sehr dem Pseudonarceïn; es krystallisirte in feinen Nadeln der Zusammensetzung $C_{24}H_{29}NO_8 . 3 H_2O$, welche bei 100° ihr Krystallwasser abgaben und gegen 173° schmolzen. *Sulfat* und *Hydrochlorid* des Pseudonarceïns waren leicht löslich; das *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{29}NO_8)_2 . H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in gelben Nädelchen, das *Quecksilberdoppelsalz* bildete ebenfalls Nadeln.

In einer dritten Abhandlung theilte Derselbe [1]) hauptsächlich Untersuchungen über Methylverbindungen des *Cotarnins* und deren Spaltungsproducte mit. Das Cotarnin schmolz höher, als Beckett und Wright [2]) angegeben haben, nämlich bei 132 bis 133°. Mit Jodmethyl trat es leicht in Reaction, unter Erzeugung zweier Producte: das in Wasser leichter lösliche derselben, in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirend, war *Cotarninhydrojodid* [3]), $C_{12}H_{14}NO_3J$; das andere, $C_{14}H_{20}NO_4J = C_{12}H_{14}(CH_3)NO_4 . CH_3J$, wird als *Cotarnmethinmethyljodid* bezeichnet; es bildete schwefelgelbe Nadeln oder wenig gefärbte, flache Prismen. Mit Chlorsilber setzte es sich zu *Cotarnmethinmethylchlorid*, $C_{14}H_{20}NO_4Cl . 3 H_2O$, um, welches aus Wasser in grofsen, glasglänzenden Krystallen, aus Alkohol in Blättchen anschofs und ein orangegelbes *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{20}NO_4)_2PtCl_6$, in Nädelchen, sowie ein weifses, ebenfalls nadelförmiges *Quecksilberdoppelsalz* gab. Das Cotarnmethinmethyl-*Ferricyanid* schied sich in gelben, schiefprismatischen Kryställchen ab, das *Superjodid* in braunvioletten Nädelchen. Wird das Chlorid in wässeriger Lösung mit Natronlauge gelinde erwärmt, so findet, entsprechend der Gleichung: $C_{14}H_{20}NO_4(OH) = C_{11}H_{10}O_4 + H_2O + N(CH_3)_3$, Spaltung in *Trimethylamin* — dessen *Platinsalz* übrigens neben den regulären noch rhomboëdrische Formen zeigte — und das neutrale *Cotarnon* statt. Letzteres schied sich als krystallinisch erstarrendes Oel ab; in warmem Wasser nur

---

[1]) Ann. Chem. **249**, 156. — [2]) JB. f. 1875, 766. — [3]) Vgl. How, JB. f. 1854, 515 f.

wenig löslich, krystallisirte es aus Alkohol in rautenförmigen Blättern vom Schmelzpunkt 78°. Mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erwärmt, ging es in *Cotarnonoxim*, $C_{11}H_{10}O_3(NOH)$, über, das aus verdünntem Alkohol in Nädelchen erhalten wurde und bei 130 bis 132° schmolz. — Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali lieferte das Cotarnon die *Cotarnsäure*, $C_{10}H_8O_7 = C_8H_6O_3(COOH)_2$, welche in Form des schwer lösliche Blättchen bildenden *Baryumsalzes*, $C_{10}H_6O_7Ba$, oder auch des in feinen Nadeln anschiefsenden *sauren Kaliumsalzes*, $2\,C_{10}H_7O_7K.5\,H_2O$, abgeschieden werden konnte. Die freie Säure stellte in kaltem Wasser wenig lösliche, schiefwinkelige Täfelchen vor; sie verflüssigte sich bei 178° und wandelte sich dabei in das *Anhydrid*, $C_{10}H_6O_6$, um, dessen Schmelzpunkt bei 161 bis 162° lag. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6O_7Ag_2$, fiel als krystallinischer, unlöslicher Niederschlag aus. Roser giebt der Vermuthung Raum, dafs die Cotarnsäure eine substituirte Phtalsäure sei; das Narcotin würde sich alsdann vom Isochinolin ableiten[1]). Was das *Cotarnin* betrifft, so erklärt sich dessen Uebergang in Cotarnmethinmethyljodid, unter gleichzeitiger Bildung von Cotarninhydrojodid, am einfachsten unter der Annahme, dafs es eine secundäre Base und seine Zusammensetzung nicht durch $C_{12}H_{13}NO_3.H_2O$, sondern durch $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{11}O_4{-}NH(CH_3)$ auszudrücken sei; die Schliefsung des „Pyridinringes“ käme sonach erst bei der Salzbildung durch die dabei stattfindende Wasserabspaltung zu Stande, und das Cotarnin wäre insofern den Amidotriphenylcarbinolen zu vergleichen. — Die *Jodäthyl*[2])- und *Chlorbenzylderivate des Cotarnins* verhielten sich dem Cotarnmethin-(Methylcotarnin-)methyljodid ganz analog: aus beiden wurde leicht Cotarnon abgespalten, und von den daneben entstehenden basischen Producten erwies sich dasjenige aus der Aethylverbindung als Methyldiäthylamin. — Das *Hydrastinin*[3]), als dessen Methoxylderivat das Cotarnin aufzufassen ist, gab ein *Jodmethylderivat*[3]), welches durch Natron-

---

[1]) Wie das Papaverin; vgl. S. 2258. — [2]) Vgl. Beckett und Wright, JB. f. 1876, 806. — [3]) Freund und Will, JB. f. 1887, 2188 f.

lauge ebenfalls in eine flüchtige Base und ein dem Cotarnon entsprechendes, *neutrales Product* zerlegt wurde. Letzteres, ein dickflüssiges Oel, war in ein bei 129° schmelzendes *Oxim* überführbar.

Derselbe[1]) theilte in einer vierten Abhandlung über das *Narcotin* noch mit, dafs die im Cotarnon vorhandene Carbonylgruppe mittelst der Hydroxylamin-Reaction auch im *Cotarnin*, welches dabei das noch näher zu beschreibende *Cotarninoxim* liefere, sowie im Cotarnmethinmethylchlorid nachgewiesen werden könne. Er stellt deshalb für das Cotarnin und dessen Derivate die folgenden Constitutionsformeln auf:

Cotarnin: $$(CH_3O)C_7H_3O_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CH_2-CH_2-NH(CH_3)\end{matrix}\right.,$$

Cotarnmethinmethyljodid (Methylcotarninmethyljodid):
$$(CH_3O)C_7H_3O_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CH_2-CH_2-N(CH_3)_3J\end{matrix}\right.,$$

Cotarnon: $$(CH_3O)C_7H_3O_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CH=CH_2\end{matrix}\right.,$$

Cotarnsäure: $$(CH_3O)C_7H_3O_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.,$$

Cotarninhydrojodid:
$$C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH=N(CH_3)J\\ |\quad\quad\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right. = C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CHO\ \ NH(CH_3).HJ\\ |\quad\quad\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right. - H_2O,$$

Hydrocotarnin:
$$C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH_2-N(CH_3)\\ |\quad\quad\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right. = C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH_2(OH)\ \ NH(CH_3)\\ |\quad\quad\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}\right. - H_2O,$$

Acetylhydrocotarninessigsäure[2]): $$C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH=CH-COOH\\ CH_2-CH_2-N(C_2H_3O,\ CH_3)\end{matrix}\right..$$

Der Rest $C_8H_6O_3 = (CH_3O)C_7H_3O_2$ wird sich vielleicht weiter in $(CH_3O)C_6H<^{O}_{O}>CH_2$ auflösen lassen. — Für das *Hydrastinin* und dessen Abkömmlinge ergeben sich nachstehende Formeln:

---

[1]) Ann. Chem. **249**, 168. — [2]) Bowman, JB. f. 1887, 2183; wie dort ersichtlich, spricht Dieser übrigens von „*entwässertem Cotarnin*".

Hydrastinin: $C_7H_4O_2\langle{}^{CHO}_{CH_2-CH_2-NH(CH_3)}$,

Hydrohydrastinin:

$$C_7H_4O_2\langle{}^{CH_2-N(CH_3)}_{CH_2-CH_2} = C_7H_4O_2\langle{}^{CH_2(OH)\,NH(CH_3)}_{CH_2-\!-\!-CH_2} - H_2O,$$

Oxyhydrastinin:

$$C_7H_4O_2\langle{}^{CO\;-N(CH_3)}_{CH_2-CH_2} = C_7H_4O_2\langle{}^{COOH\;\;NH(CH_3)}_{CH_2-\!-CH_2} - H_2O.$$

Ad. Claus und Al. Meixner[1]) erkannten, daſs in der durch Behandlung von schwefelsaurem *Narceïn* mit Kaliumpermanganat von Ersterem und Ritzefeld[2]) erhaltenen Substanz keine neue Base, sondern nichts anderes als das genannte Alkaloïd im Zustande höherer Reinheit vorlag. Das derart von Beimengungen befreite Narceïn, welches erst bei 162° (uncorr.) schmolz[3]) und ein schwer lösliches *Platindoppelsalz*, $(C_{23}H_{29}NO_9)_2 . H_2PtCl_6$, in goldgelben, wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 195° gab[3]), wurde, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aber auch seinerseits durch Kaliumpermanganat schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht angegriffen; zur Oxydation von 20 g des Alkaloïds wurden etwa drei Liter zweiprocentiger Chamäleonlösung verbraucht. Die filtrirte und genau neutralisirte Flüssigkeit wurde auf 100 bis 150 ccm eingedampft, mit Aether überschichtet und mit nach und nach zugesetzter Schwefelsäure durchgeschüttelt. In den Aether ging ein als *Narceïnsäure* bezeichnetes Oxydationsproduct über, jedoch nicht vollständig. Der in der wässerigen Lösung verbliebene Antheil wurde, nachdem wieder neutralisirt, das meiste Kaliumsulfat durch Alkohol abgeschieden und letzterer sodann verjagt war, in Form des Silbersalzes ausgefällt. Die Narceïnsäure, $C_{15}H_{15}NO_8 . 3\,H_2O$, schoſs aus heiſsem Wasser in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden Kryställchen an, die dem rhombischen oder monoklinen System angehörten und von drei Pinakoïden begrenzt waren. Das Krystallwasser entwich bei 110°;

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 1; siehe auch des Letztgenannten Dissertation: Beiträge zur Kenntniſs des Narceïns, Freiburg 1887. — [2]) JB. f. 1885, 1703. (In dem betreffenden Autorennamen ist das erste d zu streichen.) — [3]) Vgl. Roser, diesen JB., S. 2270.

bei 184° (uncorr.) erfolgte Schmelzung und Zersetzung (siehe unten). In Alkohol löste die Säure sich leicht auf. Sie erwies sich dreibasisch. Das *Trinatriumsalz*, $C_{15}H_{12}NO_8Na_3$ (bei 110°), wurde aus der wässerigen Solution durch Alkohol gefällt; das *Dinatriumsalz*, $C_{15}H_{13}NO_8Na_2 . 5 H_2O$, bildete farblose Nädelchen, welche bei 85° im Krystallwasser schmolzen; das *Mononatriumsalz*, $2 C_{15}H_{14}NO_8Na . 9 H_2O$, krystallisirte ebenfalls in leicht löslichen Nädelchen. In solchen trat auch das neutrale *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{12}NO_8)_2Ba_3 . 5 H_2O$, auf. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{12}NO_8Ag_3$, dagegen stellte einen amorphen Niederschlag vor. Die Ausbeute an Narceïnsäure betrug 8 Proc. vom angewandten Alkaloïd; die daneben entstehenden, syrupartigen Oxydationsproducte wurden noch nicht näher untersucht. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, resp. 180 bis 200°, ging die *Narceïnsäure* unter Abspaltung von Kohlensäure und *Dimethylamin* in eine *Dioxynaphtalsäure*, $C_{12}H_8O_6$, über. Diese wurde aus dem bei etwa 146° strahlig-krystallinisch erstarrten Schmelzrückstande am leichtesten durch Sublimation rein erhalten, wobei keine Anhydridbildung eintrat. Sie stellte dann schneeweifse, lange, meist federartig verzweigte Nadeln vor, welche bei 162° schmolzen und in heifsem Wasser oder in Alkohol schwer, in Aether oder Chloroform leicht löslich waren. Das *Dinatriumsalz*, $C_{12}H_6O_6Na_2 . 6 H_2O$, das *Mononatriumsalz*, $2 C_{12}H_7O_6Na . 11 H_2O$, und das *Baryumsalz*, $C_{12}H_6O_6Ba . 2 H_2O$, krystallisirten in Nädelchen; das *Silbersalz*, $C_{12}H_6O_6Ag_2$, bildete einen pulverigen Niederschlag. Durch sechs- bis siebentägiges Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde die Dioxysäure zu einer *Naphtalsäure* reducirt, welche sich aus der mittelst Kalilauge erhaltenen, neutralen Lösung der Reactionsmasse nach Zusatz von Säure als flockiger Niederschlag abschied. Dieser war selbst in kochendem Wasser unlöslich, ebenso in Aether, löslich dagegen in Alkohol; der Schmelzpunkt lag bei 250 bis 253°. Das *Bleisalz*, $C_{12}H_6O_4Pb$, wurde als weifsgraue Fällung erhalten. Möglicherweise könnte diese Naphtalsäure mit derjenigen von Darmstädter und Wichelhaus[1])

[1]) JB. f. 1869, 478.

identisch sein. Bei der Destillation mit Kalk lieferte sie *Naphtalin*. Ob der Kohlenstoffring des letzteren schon im Narceïn vorgebildet ist, müssen weitere Untersuchungen lehren. — Erwähnt wird schliefslich, dafs Eisenchlorid auf Narceïn nicht einzuwirken scheine.

E. Schmidt und F. Wilhelm[1]) berichteten ausführlicher über Ihre Untersuchungen des *Hydrastins*[2]). Zur Darstellung des Alkaloïds wurde grobgepulverte Hydrastiswurzel mit Essigsäure enthaltendem Wasser bei 100° extrahirt, die kolirte Flüssigkeit eingeengt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Berberin abgeschieden, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Essigäther ausgekocht; beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Hydrastin aus, von welchem derart aus 20 kg Wurzel etwa 200 g gewonnen wurden. In der Mutterlauge fand sich noch ein anderes, ebenfalls krystallisirbares Alkaloïd, jedoch nur in so geringer Menge, dafs es dahingestellt bleiben mufs, ob darin etwa das von Power[3]) vergeblich gesuchte „*Canadin*“ von Hale und von Burt[4]) vorliege. Dasselbe schmolz bei 120°. — Das Hydrastin zeigte den Schmelzpunkt 132°. Seine Zusammensetzung wurde, wie gesagt[2]), nicht in Widerspruch mit der verbesserten Mahla'schen Formel gefunden, sie entsprach aber mindestens ebenso gut der neuen, von Eijkman[5]), sowie Freund und Will[6]) begründeten Formel $C_{21}H_{21}NO_6$. Das *Hydrastin-Golddoppelchlorid*, welches als orangerother, amorpher, schon bei 76° schmelzender Niederschlag erhalten wurde, lieferte allerdings etwas weniger Gold, als sich nach der Formel $C_{21}H_{21}NO_6.HAuCl_4$ berechnet; dagegen gab das gleichfalls amorphe *Platindoppelsalz* auf die Formel $(C_{21}H_{21}NO_6)_2.H_2PtCl_6$ gut stimmende Zahlen. Das *Zinnchlorürdoppelsalz*, $C_{21}H_{21}NO_6.HCl.SnCl_2$, krystallisirte in grofsen Nadeln. Auch das *Pikrat*, $C_{21}H_{21}NO_6.C_6H_2(NO_2)_3OH.H_2O$, wurde in prachtvollen Nadeln gewonnen. — Das *Hydrastinäthyljodid*[7]), $C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5J$, durch sechsstündiges Erwärmen des Alkaloïds

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 329. — [2]) JB. f. 1886, 1726 f. — [3]) JB. f. 1884, 1396 f. — [4]) Vgl. die Citate ebendaselbst. — [5]) JB. f. 1886, 1727. — [6]) JB. f. 1887, 2188. — [7]) Vgl. Power, sowie Eijkman, a. a. O.

mit einem Ueberschufs des Halogenalkyls im Wasserbade dargestellt, schofs aus Alkohol in kurzen Säulen an, welche nach R. Scheibe eine Combination des rhombischen Systems vorstellten; es schmolz bei 205 bis 206°; die heifse, wässerige Lösung gab mit Kalilauge eine zuerst ölförmige, beim Erkalten aber erstarrende Fällung, welche aus Alkohol, in dem sie sich mit intensiv grüner Fluorescenz löste, in gelbgrünen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° krystallisirte und vielleicht als *Aethylhydrastin* anzusprechen war. Mit Silberoxyd setzte sich das Jodid unter Bildung von *Hydrastinäthylammoniumhydroxyd* um, welches aus der wässerigen Solution in derben Nadeln, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5(OH)$, vom Schmelzpunkt 225 bis 226° resultirte. Das *Hydrastinäthylchlorid* zeigte sich, ebenso wie sein bei 207° schmelzendes *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5)_2PtCl_6$, und das bei 110° schmelzende *Golddoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5)AuCl_4$, nur im amorphen Zustande. Die durch Behandlung des Hydrastins mit Zinn und Salzsäure erhaltene Verbindung erwies sich bei genauerer Untersuchung als das schon erwähnte Zinnchlorürdoppelsalz desselben; ein Hydrohydrastin konnte auch mit Zink und Salzsäure, sowie mit Natriumamalgam, nicht gewonnen werden. — Die bei der Oxydation des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure neben *Opiansäure* (Schmelzpunkt 145°) erhaltene Base, für welche die Bezeichnung *Hydrastinin* acceptirt wird, krystallisirte aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Ihr *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, bildete rothe, bisweilen zolllange Nadeln, die sich in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser schwer zu einer bläulich fluorescirenden Flüssigkeit auflösten; ihr *Dichromat* entsprach der Formel $(C_{11}H_{11}NO_2)_2 . H_2Cr_2O_7$. Beim Kochen des Hydrastins mit Salzsäure und Platinchlorid resultirte das Hydrastinin, wieder neben Opiansäure, theilweise wenigstens in Form des *Platinchlorürdoppelsalzes*, $(C_{11}H_{11}NO_2)_2 . H_2PtCl_4$, welches dem Platinchloriddoppelsalze sehr ähnlich aussah. Opiansäure und Hydrastinin wurden auch durch längere Einwirkung von verdünnter Chromsäure auf das Hydrastin erzeugt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung konnte nur die genannte Säure, nicht aber das basische Product isolirt werden;

dies gelang indessen, als das übermangansaure Kali durch das entsprechende Baryumsalz ersetzt wurde. Bei der Behandlung von Hydrastin mit alkalischer Chamäleonlösung entstand, wie bereits mitgetheilt, an Stelle der Opiansäure *Hemipinsäure*, welche übrigens unter Umständen auch bei den Oxydationen in saurer Lösung zu beobachten war. Dieselbe krystallisirte aus concentrirter Lösung mit $^1/_2$, aus verdünnter mit 2 Mol. Wasser und war durchaus identisch mit der Hemipinsäure aus Narcotin, sowie aus Berberin. Gleichzeitig bildete sich *Nicotinsäure*; aufserdem war noch ein basisches Product nachweisbar, welches beim Stehen mit Kalilauge Methylamin abspaltete, und in dem vielleicht wieder Hydrastinin vorlag. Das Hydrastin machte ferner aus Jodsäure Jod frei; mit Ferricyankalium und Eisenchlorid gab es allmählich eine intensive Blaufärbung. — In einem den Beziehungen des Hydrastins zum Narcotin gewidmeten Schlufskapitel theilte Schmidt noch die Ergebnisse von Methoxylbestimmungen im Hydrastin mit; wie zu erwarten, zeigten dieselben die Gegenwart von nur zwei solchen Gruppen an.

Die Arbeit von A. Henschke über das *Chelidonin*[1]) liegt jetzt in extenso vor[2]). Das Alkaloïd wurde aus den Wurzeln des Schöllkrautes nach der Methode von Probst[3]) dargestellt. Es krystallisirte in farblosen, glasglänzenden Tafeln, welche nach Lüdecke die monokline Combination $0P$, $\infty P \infty$, ∞P, $+P$, $\frac{7}{5}P\frac{7}{5}$, mit dem Axenverhältnifs 0,9817 : 1 : 1,1718 und dem Winkel $\beta = 86^{0}\,29'$, repräsentirten. Es schmolz bei 135° (uncorr.). Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat färbte es sich anfangs hellblaugrün, dann schön dunkelgrün, endlich olivengrün, mit Fröhde's Reagens zunächst gelb, dann grün und blaugrün. Seine Zusammensetzung wurde, wie schon mitgetheilt, zu $C_{20}H_{19}NO_5 . H_2O$ ermittelt; das Krystallwasser entwich vollständig erst bei 120 bis 125°. Die Salze des Chelidonins reagirten sauer. Das *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$, bildete schwer lösliche, farblose Krystallkrusten, das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 . H_2PtCl_6 . 2\,H_2O$, einen

---

1) JB. f. 1887, 2185 f. — 2) Arch. Pharm. [3] 26, 624. — 3) Berzelius' JB. 20, 326 ff.

amorphen, gelben Niederschlag; auch das *Golddoppelsalz* schied sich als flockiger, orangerother Niederschlag aus, doch konnte es aus der heifsen, alkoholischen Lösung in purpurothen Nädelchen, $C_{20}H_{19}NO_5 . HAuCl_4$, gewonnen werden. Das *Nitrat*, $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$, krystallisirte in farblosen, schwer löslichen Säulen, das saure *Sulfat*, $C_{20}H_{19}NO_5 . H_2SO_4 . 2 H_2O$, schofs aus Alkohol in Krystallen an, welche in feuchter Luft zu einer gummiartigen Masse zerflossen. — Das *Chelidoninäthyljodid*, $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$, durch mehrstündiges Erhitzen des Alkaloïds mit einem Ueberschufs des Halogenalkyls auf 130° erhalten, schied sich aus der mit Aether überschichteten, alkoholischen Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Mit Chlorsilber setzte es sich zu *Chelidoninäthylchlorid*, $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5Cl$, um, welches farblose Kryställchen bildete und ein hellgelbes, amorphes *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5)_2PtCl_6$, sowie ein gelbrothes, ebenfalls amorphes *Golddoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5)AuCl_4$, gab. Kalilauge wirkte auf das Jodid nicht ein; mit Silberoxyd schien allerdings die entsprechende Ammoniumbase zu entstehen, doch konnte dieselbe nicht krystallisirt erhalten werden. Durch Erhitzen von Chelidonin mit Essigsäureanhydrid wurde eine in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 150° auftretende Verbindung erzielt, deren Analysen indessen zu einem bestimmten Resultat noch nicht führten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer und saurer Lösung, sowie mit Salpetersäure, enstanden nur Kohlensäure, Oxalsäure und Methylamin, welches letztere in dem alkalischen Reactionsgemisch theilweise weiter zu Ammoniak oxydirt wurde. Ferricyankalium wirkte auf Chelidonin nicht ein.

E. Schmidt[1]) theilte in einer über *Papaveraceen-Alkaloïde* im Allgemeinen sich verbreitenden Einleitung zu vorstehender Abhandlung noch mit, dafs Henschke bei der Analyse des *Chelerythrins* Zahlen erhalten habe, welche, in Uebereinstimmung mit denjenigen von Schiel[2]), zu der Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ führen[3]).

---

1) Arch. Pharm. [3] 26, 622. — 2) JB. f. 1855, 566. — 3) Wie Pictet in Seinem S. 2236 erwähnten Werke über die Pflanzen-Alkaloïde, pag. 273, mittheilt, haben neuerdings Graebe und Claparède für das bei 110°

Er kündigte ferner an, daſs, wie es scheine, das *Chelidonin* auch in der Wurzel von *Stylophoron diaphyllum*, einer nordamerikanischen Papaveracee, vorkomme, sowie endlich, daſs in der Merck'schen Fabrik zu Darmstadt, auſser Chelidonin und Chelerythrin, noch drei weitere *Alkaloïde aus Chelidonium majus* isolirt worden seien.

Nach Demselben[1]) vereinigt sich *Berberin* mit der äquimolekularen Menge Aceton zu krystallisirtem *Berberinaceton*, welches in alkoholischer Lösung durch Kohlensäure unter Bildung von *Berberincarbonat* zersetzt wird.

P. Marfori[2]) stellte ebenfalls Untersuchungen über das *Berberin* an. Das *Nitrat* dieses Alkaloïds schmolz nicht, wie Schilbach[3]) angegeben hat, bei 155°; es blieb vielmehr bis etwa 180° unverändert, bräunte sich dann allmählich und verkohlte, ohne Schmelzerscheinung, bei 250 bis 260°. Bei mehrstündigem, vorsichtigem Erwärmen des Berberins mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,23 (auf 10 g 75 ccm) auf 60°, oder besser mit solcher vom spec. Gewicht 1,16 auf 75°, schied sich eine röthlichgelbe, krystallinische Substanz ab, welche Marfori als *Berberinsäure* bezeichnet, obgleich derselbe Name wohl auch für eine andere, durch die Kalischmelze aus Berberin erhaltene Säure[4]) gebraucht wird. Die Berberinsäure besaſs die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NO_6$. Aus heiſsem Wasser, von dem ziemlich viel zur Lösung erforderlich war, krystallisirte sie in goldgelben Nadelbüscheln, welche, bei 110° getrocknet, bis 210° unverändert blieben, um sich dann unter Bräunung allmählich zu zersetzen. Mit dem Reagens von Fröhde, und ebenso mit demjenigen von Mandelin (Vanadinschwefelsäure)[5]), gab sie eine blutrothe Färbung. Sie reagirte sauer und löste sich leicht in Alkalien. Das *Silbersalz*

---

getrocknete *Sanguinarin* die Zusammensetzung $C_{21}H_{15}NO_4 . H_2O$ gefunden. Pictet betrachtet jedoch Sanguinarin und Chelerythrin noch als identisch und giebt daher über die Abstammung des untersuchten Alkaloïdes nichts an. — [1]) Chem. Centr. 1888, 1390 (61. Naturforscher-Vers. zu Köln). — [2]) Ann. chim. farm. [4] 8, 153. — [3]) Vgl. die im JB. f. 1887, 2186 besprochene Abhandlung von Schmidt. — [4]) Hlasiwetz und v. Gilm, JB. f. 1864, 406 f. — [5]) JB. f. 1883, 1612 f.

fiel aus heifsem Wasser in gelben Nadeln, $C_{16}H_{12}NO_6Ag$, nieder. Die Berberinsäure steht vielleicht in Beziehung zu der um 1 At. Sauerstoff reicheren Papaverinsäure [1]); mit ihr identisch ist möglicherweise ein von Henry [2]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf cyanwasserstoffsaures Berberin gewonnenes Product. Die von der Berberinsäure abfiltrirte Reactionsflüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser einen als *Dinitrodioxyberberin*, $C_{20}H_{15}(NO_2)_2NO_6$, angesprochenen Körper ab; derselbe krystallisirte aus 50 procentigem Weingeist in dunkelrothen, mikroskopischen Wärzchen, welche beim Erhitzen auf 150 bis 155° verkohlten. Als das Filtrat dieses Niederschlages mit Ammoniak neutralisirt wurde, entstand abermals, doch in nur sehr geringer Menge, eine Fällung, wahrscheinlich ein weiterer Antheil des Dinitrodioxyberberins. Aus dem Filtrat hiervon endlich wurde, durch Präcipitirung in Form des Baryumsalzes, eine *Pyridincarbonsäure*, wahrscheinlich *Berberonsäure*, gewonnen. Hemipinsäure [3]) konnte unter den Producten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Berberin nicht aufgefunden werden. — Beim Kochen dieses Alkaloïds mit Kalkmilch und Bleihydroxyd war, entgegen einer Angabe von Bödeker [4]), die Abspaltung von Chinolin nicht zu beobachten.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [5]) wiesen in einem Aufsatze über die Constitution des *Berberins* darauf hin, dafs die Entstehung von Berberonsäure, d. i. $\alpha\beta'\gamma$-Pyridintricarbonsäure [6]), aus diesem Alkaloïde nur unter der Annahme eines Isochinolinringes in demselben zu verstehen sei, eine Schlufsfolgerung, welche übrigens auch schon Pictet [7]) im Sinne gehabt zu haben scheint. Von der oben erwähnten, nach Marfori irrthümlichen Beobachtung Bödeker's abgesehen, müfste alsdann die Angabe von Bernheimer [8]), dafs bei der Destillation von Berberin mit Kalihydrat Chinolin resultire, auf Isochinolin be-

---

[1]) Goldschmiedt, JB. f. 1885, 1698 ff.; dieser JB., S. 2259. — [2]) JB. f. 1859, 400. — [3]) Vgl. Schilbach, JB. f. 1886, 1723. — [4]) JB. f. 1847/48, 635; vgl. dazu Bernheimer, JB. f. 1883, 1353. — [5]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 206. — [6]) Weber, JB. f. 1887, 1825, 1830. — [7]) Vgl. Dessen am Eingang dieses Berichtes (S. 2236) angeführte Monographie, S. 221. — [8]) Vgl. die betreffende Note zum vorigen Referat.

zogen werden. Dieselben wiederholten daher diesen Versuch, nur mit der Abänderung, dafs Sie anstatt des freien Alkaloïds dessen Sulfat benutzten; aus dem nach Pyridin riechenden Destillat konnten Sie indessen weder Chinolin noch Isochinolin erhalten. Ebensowenig gelang es, durch Oxydation von Berberin mit Chromsäure eine Isochinolincarbonsäure, oder überhaupt eine stickstoffhaltige Säure, zu gewinnen.

Die Mittheilung von A. Cavazzi[1]) über *kieselfluorwasserstoffsaures Chinin* und *Siliciumfluorid-Chinin* ist bereits im vorjährigen Bericht[2]) besprochen.

Zd. H. Skraup[3]) berichtete in ausführlicher Abhandlung über die bei der Einwirkung von Chromsäure auf *Cinchonin* neben Cinchoninsäure entstehenden, schon früher[4]) kurz beschriebenen *Oxydationsproducte*. Die Trennung derselben war nur durch langwierige, fractionirte Fällungen zu erreichen. — Die Säure $C_8H_{13}NO_4$, wegen ihrer Entstehung aus dem (nicht in Cinchoninsäure übergehenden) Reste des Cinchonins *Cincholeuponsäure* genannt, wurde durch Fällung des Baryumsalzes mit Alkohol abgeschieden und vermittelst des *Bleisalzes*, $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$ (bei 100°), weiter gereinigt. Nach vorheriger Umwandlung in das Nitrosoderivat (s. S. 2283) konnte sie im krystallisirten Zustande gewonnen werden; bei der Zersetzung dieses Derivates durch concentrirte Salzsäure resultirte zunächst das *Hydrochlorid*, $C_8H_{13}NO_4 . HCl$, in weingelben Prismen oder Tafeln, welche nach K. Lippitsch, von dem auch die noch weiter angeführten Krystallmessungen herrühren, die rhombische Combination $0P$, $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ mit dem approximativen Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}196:1:1{,}597$, vorstellten; das Salz sinterte bei etwa 180° und schmolz dann bei 192 bis 194°; in 4,1procentiger, wässeriger Lösung und bei 18,7° zeigte es $[\alpha]_D = +34{,}4°$. Die daraus mittelst Silberoxyd dargestellte, freie Cincholeuponsäure krystallisirte, am besten aus nicht zu concentrirter Lösung, in Prismen der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4 . H_2O$, welche wahrscheinlich dem monoklinen System

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 560. — [2]) S. 2193 f. — [3]) Monatsh. Chem. 9, 783; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 667. — [4]) JB. f. 1886, 1736; f. 1887, 2204.

angehörten und durch die Flächen ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $-P$, $-\bar{P} \infty$, $+\bar{P} \infty$ begrenzt waren; lufttrocken schmolzen dieselben bei 125 bis 127°, wasserfrei erst bei 221 bis 222°. Das oben erwähnte *Nitrosoderivat*, $C_8H_{12}N_2O_5$, dessen Bildung übrigens keineswegs glatt verlief, wurde aus der wässerigen Lösung in mehr oder weniger farblosen, rhombischen Prismen erhalten, welche ein Axenverhältnifs $a:b:c = 2{,}5033:1:1{,}1408$ und die Flächen ∞P, $\dot{P} \infty$, $2\check{P} \infty$ zeigten [1]; der Schmelzpunkt lag bei 161 bis 163°. Abweichend von der Cincholeuponsäure selbst erwies sich die Nitrosocincholeuponsäure als zweibasisch; das *Baryumsalz*, welches zu ihrer Reindarstellung diente und durch Alkohol als weifser, erdiger Niederschlag gefällt wurde, besafs, bei 115° getrocknet, die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_5Ba$. Auch die *Acetylcincholeuponsäure*, eine in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, amorphe Substanz, schien zweibasisch zu sein; wenigstens gab deren *Bleisalz*, ein krystallinisches Pulver, auf $C_8H_{10}(C_2H_3O)NO_4Pb . 2H_2O$ passende Zahlen. — Die Base $C_9H_{17}NO_2$, welche den Namen *Cincholeupon* erhielt, wurde vermittelst ihres in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser sowie in Alkohol aber leicht löslichen *Goldsalzes*, $C_9H_{17}NO_2 . HAuCl_4$, welches gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 203° bildete, abgeschieden. Ihr *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{17}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, war schon in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirte entweder in anscheinend rhombischen Prismen mit $3^1/_2$, oder in leicht verwitternden Nadeln mit 6 Mol. H_2O. Das *Hydrochlorid*, $C_9H_{17}NO_2 . HCl$, trat in centimetergrofsen Krystallen auf; diese wurden als rhombisch bestimmt, mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}9108:1:2{,}049$ und den Flächen $\infty \check{P} \infty$, $\infty \check{P} 2$, ∞P, $\bar{P} \infty$ und $\check{P} \infty$; letztere waren ungleich entwickelt, dadurch einen monoklinen Habitus bedingend [2]). Auf

---

[1]) Bei den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Krystallformen des rhombischen Systems ist die kürzere Horizontalaxe durchgängig mit *b*, ja sogar als Makrodiagonale bezeichnet! Demgemäfs werden dann beispielsweise die dieser kürzeren Axe parallelen Domen $P\bar{\infty}$, die der längeren *a*-Axe parallelen aber $P\breve{\infty}$ formulirt! In obigem Referat sind diese Symbole jedoch im Sinne der allgemein üblichen Schreibweise umgeändert. — [2]) Dies ist auch wohl der Grund für die ungewohnte Aufstellung der

das polarisirte Licht wirkte die Lösung äufserst schwach linksdrehend. Durch Umsetzung dieses Salzes mit schwefelsaurem Silber wurde das *Sulfat* des Cincholeupons in blätterigen Krystallen erhalten. Die freie, sehr leicht lösliche Base selbst ist noch nicht näher beschrieben; saure Functionen scheinen derselben kaum zuzukommen. Dagegen verhält sich das *Nitrosocincholeupon*, $C_9H_{16}(NO)NO_2$, ein in Aether leicht, in Wasser schwer lösliches, in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 83 bis 84° krystallisirendes Derivat, als einbasische Säure; es gab ein *Calciumsalz* in Prismen von der Zusammensetzung $(C_9H_{15}N_2O_3)_2Ca.2H_2O$. Ebenso reagirte das *Acetylcincholeupon*, $C_9H_{16}(C_2H_3O)NO_2$, als einbasische Säure; im freien Zustande stellte dasselbe farblose, in Aether, sowie in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, sowie in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 121° schmelzende Krystalle des rhombischen Systems vor, mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}3311:1:0{,}82262$ und den Flächen ∞P, $0P$, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$ [1]); es lieferte ein *Silbersalz*, $2C_9H_{15}(C_2H_3O)NO_2Ag.H_2O$, das unter dem Mikroskop kranzförmig aggregirte Körnchen zeigte. — Dafs eine aus dem Cincholeupon durch Behandlung mit Jodmethyl — bei 100°, unter Zusatz von Methylalkohol — entstehende, nach dem Eindampfen auskrystallisirende Verbindung *Methylcincholeuponmethyljodid* war, wurde durch die Analyse des entsprechenden *Golddoppelchlorides* festgestellt: dieses bildete Schüppchen der Zusammensetzung $C_9H_{16}(CH_3)NO_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Durch Chromsäure wurde das Cincholeupon nur langsam angegriffen; es resultirte dabei etwas Cincholeuponsäure. — Unter Berücksichtigung anderer, schon früher mitgetheilter Versuchsergebnisse glaubt Derselbe die Constitution des *Cincholeupons* etwa durch die Formel $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH(C_2H_5)-C(CH_3,COOH)-NH}$, diejenige der *Cincholeuponsäure* durch $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH(COOH)-C(CH_3,COOH)-NH}$ ausdrücken zu können, wobei Er sich denkt, dafs das in beiden vorhandene α-Carboxyl durch die Imidgruppe, so lange diese

Krystalle. Statt $\infty\breve{P}2$ steht übrigens im Text der Abhandlung $\infty P\,{}^1\!/_2$, in der beigegebenen Figur ∞Pn. — [1]) Vgl. die vorletzte Note.

intact sei, neutralisirt werde. Nach dieser Vorstellung würde also im Cinchonin neben dem Chinolinringe noch ein Piperidinkern enthalten sein, was allerdings mit den Schlufsfolgerungen, zu welchen Comstock und Königs[1]) gelangten, nicht wohl vereinbar ist. — Das *Kynurin*, welches ebenfalls bei der Oxydation des Cinchonins entsteht, bildet sich erst secundär aus der Cinchoninsäure. Dasselbe wurde, zusammen mit dem vierten Bestandtheil des „Cinchoninsyrups", durch Goldchlorid in Form einer harzig-öligen, in Alkohol unlöslichen Fällung abgeschieden, und zwar fand diese Abscheidung vor derjenigen des krystallisirten Cincholeupondoppelsalzes statt. Der Niederschlag wurde mit schwefliger Säure zerlegt, die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum entfernt, die salzsaure Lösung bis fast zur Trockne eingedampft und noch warm mit sehr concentrirter Platinchlorid-Solution vermischt, wodurch das Kynurin präcipitirt wurde. Im reinen Zustande stellte das Kynurin-*Platindoppelchlorid* schmale, tiefgelb gefärbte Blätter vor, welche, bei 105° vom Krystallwasser befreit, die Zusammensetzung $(C_9H_7NO)_2 . H_2PtCl_6$ zeigten. Das *normale Hydrochlorid*, $C_9H_7NO . HCl . H_2O$, wurde in kurzen Prismen, das *basische*, $(C_9H_7NO)_2 . HCl . 2H_2O$, in Nadeln erhalten, welche lufttrocken zwischen 110 und 125°, entwässert erst bei 187° schmolzen. Das freie Kynurin krystallisirte theils in wasserfreien Prismen, theils in Nadeln, $C_9H_7NO . 3H_2O$; letztere sinterten um 70° zusammen, wurden dann wieder fest, um endlich, ebenso wie die Prismen, bei 200 bis 201° zu schmelzen. — Die oben erwähnte, *vierte Verbindung* wurde in Gestalt des *Golddoppelsalzes* analysirt; dasselbe war nach $C_{13}H_{15}NO_2 . HAuCl_4$ zusammengesetzt[2]). (In der vorläufigen Mittheilung Skraup's stand in Folge eines Schreibfehlers für die Base die Formel $C_{13}H_{13}NO_2$.)

E. Jungfleisch und E. Léger[3]) beschrieben die Trennung der aus dem *Cinchonin* von Ihnen dargestellten *Isomerisations-* und *Oxyderivate*[4]). Die sämmtliche sechs Basen enthaltende

---

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 2212. — [2]) Im Original steht $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$. — [3]) Compt. rend. 106, 68. — [4]) JB. f. 1887, 2202 f.; eine diese frühere und

Fällung zerlegten Sie zunächst in einen in Aether löslichen und einen darin unlöslichen Theil. Aus ersterem schieden Sie das *Cinchonigin* in Form des Hydrochlorids ab, darauf das *Cinchonilin* in der des Dihydrojodids. Der in Aether nicht lösliche Antheil wurde mit viel kochendem, absolutem Alkohol aufgenommen, die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Aus der darauf erfolgenden krystallinischen Abscheidung liefs sich das *Cinchonibin* als bernsteinsaures Salz, sodann das *Cinchonifin* als Hydrojodid isoliren. Aus dem in verdünntem Alkohol gelöst bleibenden Rest endlich konnte das *α-Oxycinchonin* in Gestalt des Hydrochlorids abgetrennt und schliefslich das *β-Oxycinchonin*, nachdem es durch Aceton von färbenden Beimengungen befreit war, durch Krystallisation des bernsteinsauren Salzes rein gewonnen werden.

In drei weiteren Abhandlungen berichteten Dieselben[1]) sodann eingehender über das *Cinchonigin*, das *Cinchonilin* und das *Cinchonibin*. — Das *Cinchonigin* krystallisirte, wie schon erwähnt, aus ätherischer Lösung in Prismen; diese schienen dem „irregulären" System anzugehören. Der Schmelzpunkt lag bei 128° (corr.); unter vermindertem Druck destillirte das Alkaloïd unzersetzt über. Es bläute Lackmus. Von seinen Salzen wurden analysirt: das schwer lösliche *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{22}N_2O . HCl . H_2O$, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 213°; das *Platindoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6 . H_2O$, kleine, orangegelbe, wenig lösliche Prismen; das *Hydrobromid*, $C_{19}H_{22}N_2O . HBr . H_2O$, bei 218,5° schmelzende Prismen; das *basische Hydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O . HJ . H_2O$, grofse, bei 223° schmelzende Nadeln; das *neutrale Hydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O . 2 HJ . H_2O$, gelbe Krystalle; das *Tartrat*, $2(C_{19}H_{22}N_2O . C_4H_6O_6) . 7 H_2O$, lange Nadeln; das *Oxalat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . C_2H_2O_4$, Nadeln oder Tafeln mit $5 H_2O$. Das *Golddoppelchlorid* war amorph; das *Sulfat* trat in äufserst leicht löslichen Nadeln auf. Ferner wurden dargestellt: das *Cinchoniginmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O$

---

die jetzt vorliegende Publication zusammenfassende Abhandlung haben die Autoren im Bull. soc. chim. [2] **49**, 743 erscheinen lassen. — [1]) Compt. rend. **106**, 357, 657, 1410.

$.CH_3J$, aus Alkohol in Nadeln krystallisirend, die gegen 253° schmolzen; das *Cinchoniginäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.H_2O$, citronengelbe Prismen, gegen 232° schmelzend; sowie das entsprechende *Bromid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br.H_2O$, Prismen vom Schmelzpunkt 217°. Mit dem Cinchonigin identisch ist wahrscheinlich das von Caventou und Girard[1]) beschriebene Umwandlungsproduct des Cinchonins. — Das *Cinchonilin* krystallisirte aus Aether in rhombischen Prismen, welche oft mehrere Gramm schwer waren; es schmolz bei 130,4° und destillirte im Vacuum fast unzersetzt. Es reagirte nicht nur gegen Lackmus, sondern auch gegen Phenolphtaleïn[2]) alkalisch. Von den meist sehr krystallisationsfähigen Salzen wurden analysirt: das *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl.3H_2O$[3]), welches gegen 226° schmolz; das *Platindoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6.H_2O$; das *Golddoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HAuCl_4.H_2O$[4]); das *Hydrobromid*, $C_{19}H_{22}N_2O.HBr.3H_2O$; das *basische Hydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.H_2O$; das in überschüssiger Säure unlösliche *neutrale Hydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$, und das *Sulfocyanat*, $C_{19}H_{22}N_2O.CHNS.H_2O$. Das *Cinchonilinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$, krystallisirte aus Alkohol oder Wasser in Prismen und schmolz gegen 235°; das *Cinchonilinäthyljodid*, $2(C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J).H_2O$, bildete ebenfalls Prismen; das entsprechende *Bromid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$, schied sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in harten, zusammengehäuften Krystallen ab. — Das *Cinchonibin*, dessen Krystalle als kleine, wasserfreie, rhombische Prismen beschrieben werden, schmolz gegen 259° (also ungefähr bei derselben Temperatur, wie das Cinchonin); es zeigte gegen Lackmus, nicht aber gegen Phenolphtaleïn, alkalische Reaction. Von seinen Salzen sind hauptsächlich angeführt: das *Hydrochlorid*, leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln vorstellend; das demselben ähnliche *Hydrobromid*; das *Platindoppelchlorid*, $2(C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6).3H_2O$[5]),

---

[1]) Siehe das folgende Referat. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 2238 (Oxywrightin). — [3]) Jungfleisch und Léger, welche sich für C und O noch der alten Aequivalentgewichte bedienen, schreiben das Krystallwasser bald HO, bald H_2O_2. — [4]) Nach der Berichtigung Compt. rend. 106, 1482. — [5]) Im Original steht für H_2PtCl_6 aus Versehen nur $PtCl_4$.

gelbe Kryställchen; das *Golddoppelsalz*, weniger gut krystallisirbar; das *Sulfocyanat*, $C_{19}H_{22}N_2O.CHNS$, gegen 203° schmelzende, flache Prismen; das zur Abscheidung benutzte *Succinat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4$, welches sich aus heifser Lösung in prismatischen Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur aber in hexagonalen Krystallen mit 6 Mol. H_2O absetzte und bei 207° schmolz; das *Tartrat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.H_2O$, seidenglänzende, gegen 214° schmelzende Nadeln, und das *Oxalat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ $.4H_2O$, lange Prismen. Das Cinchonibin bildete sowohl mit einem, wie mit zwei Molekülen Halogenalkyl Verbindungen. Von solchen wurden bereitet: das *Cinchonibinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O$ $.CH_3J$, farblose, gegen 252° schmelzende Nadeln; das *Cinchonibindimethyldijodid*, $2(C_{19}H_{22}N_2O.2CH_3J).3H_2O$, hellgelbe Blätter, die sich beim Erhitzen röthen und gegen 223° schmelzen; das *Cinchonibinäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, in der Wärme wasserfrei, in der Kälte mit 1 Mol. H_2O nadelförmig krystallisirend, gegen 245° schmelzbar; das *Cinchonibindiäthyldijodid*, $C_{19}H_{22}N_2O$ $.2C_2H_5J$, gelbe, um 251° schmelzende Nadeln; endlich das entsprechende *Diäthyldibromid*, $C_{19}H_{22}N_2O.2C_2H_5Br$, mit dem Schmelzpunkt 215°. — Das Cinchonigin und das Cinchonilin[1]) vermögen übrigens ebenfalls 2 Mol. Halogenalkyl zu binden.

An diese Arbeiten reiht sich eine solche von E. Caventou und E. Girard[2]) an, welche das *Cinchonin* der mehrtägigen Einwirkung eines Gemisches von Oxalsäure und Schwefelsäuremonohydrat bei 125 bis 130° unterwarfen. Das Product wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt. Es blieb dabei ein wohl gröfstentheils aus dem unveränderten Alkaloïd bestehender Antheil ungelöst zurück. Das ätherische Filtrat wurde mit Salzsäure geschüttelt, die saure Lösung wieder mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen. Ungelöst blieb hierbei eine krystallisirbare, rechtsdrehende, vom Cinchonin verschiedene *Base*, die noch

---

[1]) Im Original ist Cinchonibin gedruckt. — [2]) Compt. rend. **106**, 71; Bull. soc. chim. [2] **49**, 88.

genauer zu untersuchen ist. Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit hinterließs beim Verdunsten schöne Krystalle einer anderen, mit dem Cinchonin *isomeren Base*, und zwar in Verbindung mit Benzol, welches letztere aus denselben bei 100° entwich. Die Base schmolz bei 125°; ihre einprocentige Lösung in Alkohol zeigte $[\alpha]_D = -58,3°$. Das *Hydrochlorid* krystallisirte sehr gut, auch das *Platindoppelsalz* schied sich aus heißem Wasser in krystallinischer Form aus; das *Sulfat* war zerfließlich, das (Dioder Mono-?) *Chromat* ziemlich löslich. Betreffs des physiologischen Verhaltens fand Laborde, daßs die Base Convulsionen hervorrufe.

C. C. Stuhlmann[1]) führte die krystallographische Untersuchung von zwei hier zu erwähnenden *Derivaten des Cinchonins* aus. Von dem ersten derselben, dem *Cinchonindiäthyldijodid*, standen Ihm zwei von Heyl[2]) dargestellte Präparate zur Verfügung: einerseits bis 8 mm lange, gelbe, gelbgrüne oder braune, röhrenartig ausgehöhlte Prismen, welche wasserfrei waren; andererseits bis 3 mm lange, rothgelbe, besser gebildete Prismen, welche die der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2.H_2O$ entsprechende Zusammensetzung zeigten. Ob es sich indessen hier wirklich um Krystallwasser, oder etwa nur um mechanisch eingeschlossenes Wasser handle, scheint deshalb zweifelhaft, weil beide Präparate krystallographisch im Wesentlichen übereinstimmten[3]). Die bei den Messungen erhaltenen, einzelnen Zahlenwerthe sind übrigens nur für die wasserhaltigen Krystalle mitgetheilt; sie ergaben das Vorliegen der rhombisch-sphenoïdischen Combination $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\bar{P}\infty$, $+\frac{2\check{P}2}{2}$, mit dem Axenverhältnifs 0,7177 : 1 : 0,3213. Die Lösung war rechtsdrehend. — Das andere Derivat war *salpetersaures Cinchotenin*. Als solches, $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HNO_3$, erkannte Stuhlmann nämlich eine von Kickelhayn[4]) gelegentlich der Darstellung von Cinchoninsäure durch Oxydation des Cinchonins

[1]) Zeitschr. Kryst. 14, 155. — [2]) Dissertation, Freiburg 1883. — [3]) Zu beachten ist dabei, daßs auch Claus und Kemperdick (JB. f. 1880, 977) im Cinchonindiäthyldijodid 1 Mol. Wasser fanden (*C. L.*). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2086.

mit Salpetersäure erhaltene, aber nicht näher untersuchte, in braunen Prismen bis zu 4 mm Länge krystallisirende Verbindung. Dieselbe zersetzte sich bei 175°; sie schmeckte säuerlich und wurde von heifsem Wasser leicht aufgenommen. Ihre rechtsdrehende Lösung gab mit Ammoniak nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der bei circa 230° schmolz [1]); mit Platinchlorid sofort eine gelbliche, flockige, später krystallinisch werdende Fällung. Die Krystalle dieses Nitrats gehörten dem monoklinen System an, und zwar waren sie hemimorph nach der Orthodiagonale. Sie zeigten das Axenverhältnifs 1,3572 : 1 : 0,6675; $\beta = 107^{\circ} 40'$; die Flächen: $\infty P \infty$, $0P$, $-P$, $+P$, ∞P und $-2 P \infty$. Die negative Pyramide trat oben und unten nur rechts, die positive nur links auf.

W. F. Loebisch und H. Malfatti [2]) erhielten bei der Destillation von *Strychnin* mit Natronkalk aufser *β-Picolin* und *Skatol* — welche Verbindungen schon Stoehr [3]) beim Erhitzen des salzsauren Strychnins mit Kalk gewonnen hatte — sowie mehreren nicht genauer charakterisirten Producten noch das von Erstgenanntem und Schoop [4]) bereits auf anderem Wege aus diesem Alkaloïd abgespaltene *Carbazol*, $C_{12}H_9N$. Dasselbe zeigte, nachdem es mehrfach aus Chloroform und Alkohol umkrystallisirt war, den Schmelzpunkt 233° (uncorr.). Seine Bildung erfolgte schon bei 290°.

Laborde und Houdé [5]) gaben eine Vorschrift zur Darstellung des *Colchicins* an. Dieselbe stimmt im Wesentlichen mit dem von Letztgenanntem [6]) schon früher beschriebenen Verfahren, sowie auch mit der von Zeisel [7]) angewandten Methode überein.

S. Zeisel [8]) setzte Seine Arbeiten über das *Colchicin* [9]) fort. Beim näheren Studium der aus dem *Colchiceïn* durch

---

[1]) Den Schmelzpunkt des Cinchotenins giebt Skraup (JB. f. 1878, 885) zu 197 bis 198° an! — [2]) Monatsh. Chem. 9, 626; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 604. — [3]) JB. f. 1887, 2215 f. — [4]) JB. f. 1886, 1745 f.; f. 1887, 2215. — [5]) Chem. Centr. 1888, 840 (Ausz. aus J. pharm. chim.). — [6]) Vgl. die im JB. f. 1884, 1396 besprochene Abhandlung, wo der Autorname Houdès gedruckt ist. — [7]) JB. f. 1886, 1728. — [8]) Monatsh. Chem. 9, 1; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1338. — [9]) JB. f. 1886, 1727 ff.; f. 1887, 2224.

weitergehende Einwirkung von Salzsäure entstehenden Spaltungsproducte ergab sich, dafs der genannte Körper zunächst nach der Gleichung $C_{21}H_{23}NO_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{19}H_{21}NO_5$ in Essigsäure und eine als *Trimethylcolchicinsäure* bezeichnete Verbindung zerfällt, welche letztere ihrerseits unter successiver Abspaltung von Methylgruppen weiter in *Dimethylcolchicinsäure*, $C_{18}H_{19}NO_5$, *Monomethylcolchicinsäure* — diese konnte allerdings nicht isolirt werden — und *Colchicinsäure*, $C_{16}H_{15}NO_5$, sich umwandelt. — Behufs Ueberführung in *Trimethylcolchicinsäure* wurde das Colchiceïn mit der drei- bis vierfachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübte; dann wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die abgegetrennte Chloroformschicht im Dampfstrome destillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, unverändertes Colchiceïn mittelst einiger Krystalle dieser gleichen Verbindung zur Ausscheidung gebracht und die Lösung concentrirt, wonach sie beim Erkalten zu glänzenden, gelblichweifsen Krystallblättchen von *Trimethylcolchicinsäure-Hydrochlorid* erstarrte. Diese wurden derart mit einer Ausbeute von 50 Proc. des angewandten Colchiceïns gewonnen; sie zeigten die Zusammensetzung $4(C_{19}H_{21}NO_5 . HCl) . 7H_2O$. Beim Versetzen ihrer heifsen, wässerigen Lösung mit einer dem Salzsäuregehalt äquivalenten Menge Kalilauge fiel die freie Trimethylcolchicinsäure in gelben, mikroskopischen Prismen, $C_{19}H_{21}NO_5 . 2H_2O$, aus; dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 156 bis 159°. Sie gab ein *Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{21}NO_5)_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$, in gelben Nädelchen. — Die gleichzeitig mit dem Trimethylderivat entstandene *Dimethylcolchicinsäure* findet sich, neben Colchicinsäure und wohl jedenfalls auch Monomethylcolchicinsäure, in der von der Chloroformschicht abgehobenen, salzsauren Lösung. Um sie als Hauptproduct, in einer bis zu 60 Proc. steigenden Ausbeute, zu erhalten, ist es zweckmäfsig, das Colchicin mit dem dreifachen Gewicht Salzsäure (sp. G. 1,15) 3 Stunden lang auf 110° zu erhitzen. Die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit wird durch wiederholtes Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit und schliefslich zur Krystallisation hingestellt: es scheidet sich dann das

Dimethylcolchicinsäure-Hydrochlorid in matten, fast weifsen, mikroskopischen Nadeln aus. Diese haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_5 . HCl . H_2O$; das Krystallwasser verlieren sie sogar bei 150° noch nicht. Bei zwei Methoxylbestimmungen [1]) — solche wurden übrigens auch mit dem Colchicin, dem Colchiceïn und der Trimethylcolchicinsäure vorgenommen — gaben sie die theoretische Menge Jodmethyl. Auf vorsichtigen Zusatz von Kalilauge zu ihrer kalten, wässerigen Lösung lieferten sie die freie Dimethylcolchicinsäure in hellgelben, mikroskopischen Prismen, $2 C_{18}H_{19}NO_5 . 9 H_2O$, welche ihr Krystallwasser bei 119° noch nicht vollständig abgaben und bei 141 bis 142° schmolzen. — Die Mutterlauge des salzsauren Dimethylderivates hinterliefs beim Verdunsten eine braune Masse, welche mit Jodwasserstoffsäure noch Jodmethyl lieferte. Ein krystallisirbares Product war daraus vorläufig jedoch nicht zu isoliren. Die Substanz wurde daher bis zur vollendeten Entmethylirung mit der vierfachen Menge Salzsäure (sp. G. 1,15) auf 140° erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Kalilauge in drei Fractionen gefällt. Die letzte derselben, von gelbbrauner Farbe, besafs, bei 109° getrocknet, die Zusammensetzung der *Colchicinsäure*: $C_{16}H_{15}NO_5$. Mit der Bildung dieses Derivates ist übrigens die zersetzende Einwirkung der Salzsäure noch nicht zum Abschlufs gekommen: bei sechsstündigem Erhitzen des Colchiceïns mit 10 Thln. Salzsäure von der angeführten Concentration auf 150° wird nämlich der gesammte Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten. — Was die bei der Umwandlung des Colchicins in Colchiceïn losgetrennte, erste Methylgruppe des ursprünglichen Alkaloïds anbetrifft, so war es früher dahingestellt geblieben, ob dieselbe an Phenol- oder Carboxylsauerstoff gebunden sei; Zeisel entscheidet sich jetzt für die letztere Annahme. Das Colchicin verhält sich nämlich wie ein Carbonsäureester: es wird, wie durch Säuren, so auch durch Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Colchiceïn (Acetyltrimethylcolchicinsäure) verseift [2]) und durch alkoholisches Ammo-

---

[1]) JB. f. 1885, 1955. — [2]) Vgl. hierzu Hübler, JB. f. 1864, 452.

niak — welches das Colchiceïn nicht verändert — bei 100° in *Colchicamid* oder *Acetyltrimethylcolchicinsäureamid* übergeführt. Das bei dieser letzteren Reaction erhaltene Product schofs aus Alkohol theils in luftbeständigen, sechsseitigen Täfelchen an, welche nach v. Zepharovich dem rhombischen System angehörten, theils in verwitternden Krystallen; nur diese wurden analysirt und erwiesen sich dabei nach der Formel $2 C_{21}H_{24}N_2O_5 . C_2H_6O$ zusammengesetzt; der Krystallalkohol entwich bei 109°. Mit Jodwasserstoffsäure spaltete die von demselben befreite Verbindung 3 Mol. Jodmethyl ab; durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 110° entstand wiederum die entsprechende Säure, das Colchiceïn. — Indem Zeisel schliefslich noch auf die Analogien hinweist, welche sich in den Eigenschaften einerseits des Colchiceïns, der Hippur- und Acetursäure, andererseits des Colchicins und der Methylester genannter Säuren zeigen, stellt Er die folgenden Constitutionsformeln auf:

Colchicin: $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, NH\text{-}C_2H_3O, COOCH_3]$,
Colchiceïn: $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, NH\text{-}C_2H_3O, COOH]$,
Colchicamid: $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, NH\text{-}C_2H_3O, CONH_2]$,
Trimethylcolchicinsäure: $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, NH_2, COOH]$,
Dimethylcolchicinsäure: $C_{15}H_9[(OCH_3)_2, OH, NH_2, COOH]$,
Colchicinsäure: $C_{15}H_9[(OH)_3, NH_2, COOH]$.

Durch weitere Untersuchungen, welche G. Johanny und S. Zeisel[1]) über das *Colchicin*, und zwar vorzugsweise in synthetischer Richtung, anstellten, fanden die in diesen Formeln ausgedrückten Vorstellungen sich bestätigt. Zunächst wurde die Rückwandlung des *Colchiceïns* in Colchicin ausgeführt. Es gelang dies schon durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Colchiceïns, doch war die so aus 1 g desselben gewonnene Alkaloïdmenge zu gering, um daraus die Chloroformverbindung herstellen zu können. Besser gestaltete sich das Resultat, als 10 g Colchiceïn mit 1 g Natrium, 7,2 g Jodmethyl und 50 ccm wasserfreien Methylalkohols vier Stunden lang auf 100° erhitzt wurden. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes wurden neben 4 g unverändertem Colchiceïn 1,85 g

[1]) Monatsh. Chem. 9, 865; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 826.

der Colchicin-Chloroformverbindung und hieraus 1,26 g Colchicin erhalten, welches letztere bei 139 bis 144° schmolz. Die nicht mehr krystallisirende Mutterlauge der Chloroformverbindung ergab ferner, nach dem Verjagen des Chloroforms im Vacuum eingedunstet, 2,66 g des durch weitergehende Methylirung gebildeten *Methylcolchicins*, $C_{23}H_{27}NO_6$. Dasselbe stellte eine gelbe, spröde, amorphe Substanz vor und verhielt sich auch insofern dem Colchicin ganz ähnlich, als seine wässerige Lösung beim Erhitzen sich trübte, um beim Erkalten wieder klar zu werden. Beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure ging es in das dem Colchicin metamere *Methylcolchiceïn*, $C_{22}H_{25}NO_6$, über, welches sich in fast weifsen, glänzenden Nadeln ausschied. Mit rauchender Salzsäure 12 Stunden auf 165° erhitzt, spaltete dieses Methylamin ab, gemengt mit Ammoniak, von welchem letzteren es dahingestellt bleiben mufs, ob es durch weitere Zersetzung des Methylamins oder aus dem Methylcolchiceïn etwa noch beigegemengtem Colchiceïn entstanden war. Jedenfalls ergeben sich aus dieser Zersetzung für das Methylcolchicin und Methylcolchiceïn die resp. Constitutionsformeln $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, N(CH_3, C_2H_3O), COOCH_3]$ und $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, N(CH_3, C_2H_3O), COOH]$. — In zweiter Linie wurde die *Trimethylcolchicinsäure* durch vierstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Benzol auf 100° in *Colchiceïn* zurückverwandelt. Zur Isolirung des letzteren wurde das zähflüssige Reactionsproduct unter mehrmaligem Zusatz von Methylalkohol abgedampft, der Rückstand wieder in heifsem Methylalkohol aufgelöst, von einem beim Erkalten ausfallenden Antheil der Acetylirung entgangener Trimethylcolchicinsäure abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und bis zur beginnenden Trübung mit heifsem Wasser versetzt, worauf sich zunächst harzige Flocken, hernach in ansehnlicher Menge Nadeln des Colchiceïns, $(C_{21}H_{23}NO_6)_2 . H_2O$, ausschieden. Dieselben wurden behufs weiterer Identificirung noch in die Kupferverbindung übergeführt. — Hieran schlossen sich dann noch Versuche über die Methylirung der Trimethylcolchicinsäure. Als diese, in der Quantität von 2 g, mit 1 g Jodmethyl und 0,16 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol vier Stunden auf 110° erhitzt,

die Reactionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses mit Wasserdampf abdestillirt und die so erhaltene, wässerige Lösung concentrirt wurde, schieden sich säulenförmige Krystalle einer als *Trimethylcolchidimethinsäure* bezeichneten Verbindung, $2 C_{15}H_9[(OCH_3)_3, N(CH_3)_2, COOH].H_2O$, aus; dieselben schmolzen bei 124 bis 126°, gaben aber das Krystallwasser auch bei 150° noch nicht ab. Die Säure dürfte übrigens wohl aus ursprünglich gebildetem Methylester durch Wiederzersetzung im Verlaufe der Präparirung entstanden sein. Als bei einem anderen Versuche die Trimethylcolchicinsäure, in der Menge von 5 g, mit 15 g Jodmethyl und 1,2 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol wieder auf 110° erhitzt und darauf die Flüssigkeit abgedampft wurde, fiel schon auf Zusatz von Wasser ein krystallinischer, orangegelber Niederschlag aus, der das *Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäure-Methyläthers*, $C_{15}H_9[(OCH_3)_3, N(CH_3)_3J, COOCH_3].H_2O$, vorstellte. Die Verbindung hielt merkwürdigerweise das Wassermolekül selbst bei 180° noch zurück; von 200° an zersetzte sie sich allmählich. Nach der Behandlung ihrer methylalkoholischen Lösung mit Silberoxyd machte sich beim Eindampfen des Filtrates die Abspaltung von Trimethylamin bemerkbar. — Bei Gelegenheit der beschriebenen Versuche wurde, wie schliefslich zu erwähnen bleibt, noch constatirt, dafs die *Trimethylcolchicinsäure* ein *Methylalkoholat* der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_5 . 2CH_4O$ liefert, welches in weifsen Nadelrosetten krystallisirt.

K. Fragner[1]) berichtete über ein neues Alkaloïd, das *Imperialin*, welches Er aus den Zwiebeln der Kaiserkrone, *Fritillaria imperialis*, mit einer Ausbeute von 0,08 bis 0,12 Proc. gewonnen hatte. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in kurzen, farblosen Nadeln und zeigte die Zusammensetzung $C_{35}H_{60}NO_4$[2]). Es war sehr leicht löslich in Chloroform, schwieriger in Aether, sehr wenig in Wasser, schmolz bei 254° und zeigte in Chloroform bei $p = 5,26$, $[\alpha]_D = -35,4°$. Das *Hydrochlorid*, $C_{35}H_{60}NO_4$

[1]) Ber. 1888, 3284. — [2]) Diese Formel pafst sich nicht dem Gesetz der paaren Atomzahlen an.

. HCl, setzte sich aus Alkohol in harten, milchigen Krystallen ab; das *Platin-* und das *Golddoppelsalz* gaben auf $(C_{35}H_{60}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$ und $C_{35}H_{60}NO_4 . HAuCl_4$ stimmende Zahlen. Das *Sulfat* war so hygroskopisch, dass es nicht krystallisirt erhalten werden konnte; das *Oxalat* krystallisirte erst bei grofser Concentration der Lösung aus.

E. Hardy und N. Gallois[1]) machten eine Mittheilung über das *Anagyrin*, unter welchem Namen Sie schon früher als Reale[2]) ein Alkaloïd aus den Samen der in den Mittelmeerländern einheimischen *Anagyris foetida* beschrieben hatten[3]). Ihre Resultate weichen indessen von denen des genannten Forschers beträchtlich ab. Zur Gewinnung des Alkaloïds macerirten Sie die zerstossenen Samen mit kaltem Wasser, versetzten die abgegossene Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat, fällten das mit Schwefelwasserstoff entbleite, concentrirte Filtrat mit Quecksilberchlorid aus, zerlegten den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, übersättigten die so erhaltene Lösung mit Kaliumcarbonat, schüttelten dieselbe darauf mit Chloroform, letzteres wieder mit verdünnter Salzsäure aus und dunsteten schliefslich zur Krystallisation ein. Es schied sich dann das *Hydrochlorid* des Anagyrins in seidenglänzenden Büscheln oder auch in rectangulären Tafeln aus, welche nach Richard zum rhombischen System gehörten; das Salz zeigte die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HCl . 4 H_2O$ und $[\alpha]_D = - 114^0$. Das daraus isolirte Anagyrin selbst stellte eine amorphe, gelbliche Masse vor, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether auflöste und beim Liegen an der Luft zähe Consistenz annahm. Das *Goldsalz*, $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HAuCl_4$, und das *Platinsalz*, $C_{14}H_{18}N_2O_2 . H_2PtCl_6$, wurden in Form krystallinischer Niederschläge erhalten. Nach den in Gemeinschaft mit Bochefontaine und Gley angestellten Versuchen bedingt das Anagyrin, wenigstens jedenfalls zum Theil, die giftigen Wirkungen der Anagyris.

W. Eber[4]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *Physostigmins*.

---

[1]) Compt. rend. 107, 247; Bull. soc. chim. [2] 50, 626. — [2]) JB. f. 1887, 2302. — [3]) Compt. rend. Soc. Biol. 1885, 391. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1271 (Ausz. aus Pharm. Zeitg. 33, 483).

Den bei der freiwilligen Oxydation dieses Alkaloïds in der mit etwas Kalilauge versetzten Lösung entstehenden, aus Chloroform krystallisirbaren, rothen Farbstoff, welchen Duquesnel[1]) unter der Bezeichnung *Rubreserin* beschrieben hat, erhielt Ersterer aus Petroläther in Nadeln von der Farbe des Rubins und dem Schmelzpunkt 138°. Gleichzeitig damit bildete sich eine flüchtige, eigenthümlich riechende Base. *Physostigminblau*[2]) entstand sowohl bei der Oxydation der mit Barytwasser vermischten Lösung des Alkaloïds, als auch bei der Behandlung des Rubreserins in ammoniakalischer Lösung mit Traubenzucker; es löste sich leicht in Wasser, Chloroform und Aceton, in Säuren mit rother Fluorescenzerscheinung. Beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium und Traubenzucker, unter einer Schicht von Petroläther, ja schon beim Kochen der neutralen Lösung, wandelte das Physostigmin sich in ein ihm ähnliches Alkaloïd um, welches, da es die Pupille nicht verengert, *inactives Physostigmin* benannt wird. Dasselbe fand sich auch im Harn von Kaninchen, die mit Physostigmin vergiftet waren, vor[3]).

A. W. Gerrard[4]) gab an, dafs *„citronensaures Caffeïn"*[5]) bei 14 bis 16° 30 Thle. Wasser zur Lösung erfordere.

M. Wernecke[6]) fand, dafs *Caffeïn* bei fünfstündigem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 175° die nämliche, durch die Gleichung $C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = NH_3 + 2(CH_3)NH_2$

[1]) Siehe Med. Centr. 1872, 704. — [2]) Vgl. Petit, JB. f. 1871, 788. — [3]) In der Böhringer'schen Fabrik wurde (laut einer Mittheilung in der Pharm. Post 21, 663; vgl. Chem. Centr. 1888, 1485) noch ein als *Eseridin* bezeichnetes, neben Physostigmin und Calabarin also drittes, Alkaloïd aus den Calabarbohnen gewonnen. Dasselbe wandelt sich schon beim Erhitzen in Physostigmin um, zeigt den Schmelzpunkt 132° und soll von therapeutischem Werth sein. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 252. — [5]) Dieser Körper ist in die englische Pharmakopöe aufgenommen. Die Existenz einer Verbindung von Caffeïn und Citronensäure [Lloyd, Pharm. J. Trans. [3] 11 (1881), 760] wird indessen bekanntlich von verschiedenen Seiten (vgl. die Arbeit von Schmidt und Biedermann, JB. f. 1881, 906 f.; f. 1883, 1332) in Abrede gestellt. Jedenfalls ist es wohl nicht etwas ganz Neues, was, in einer der vorliegenden direct folgenden Notiz, J. Moss mittheilt: dafs nämlich eine Probe angeblichen Caffeïncitrats sich als das reine Alkaloïd erwies (*C. L.*). — [6]) Arch. Pharm. [3] 26, 233.

$+ (CH_3)NH-CH_2-COOH + 2CO_2 + HCOOH$) (resp. $CO + H_2O$) ausdrückbare (von Ihm übrigens nicht quantitativ verfolgte) Zersetzung erleide, welche es nach Schmidt[1]) auch unter der Einwirkung rauchender Salzsäure erfährt. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Phosphor wurde an Stelle des Sarkosins Glycocoll beobachtet. — Eine Verbindung des Caffeïns mit Aethylenbromid konnte nicht erzielt werden. Jodäthyl addirte sich sehr schwierig; bei längerem Erhitzen damit auf eine zuletzt bis 180° gesteigerte Temperatur wurde zwar ein als *Caffeïnäthyljodid* angesprochenes Product in dünnen, in Alkohol leichter als das Caffeïn löslichen Nadeln erhalten, doch nur in so geringer Menge, daſs weitere Versuche, dasselbe auf diese Weise darzustellen, aussichtslos erschienen. Auch das *Caffeïnäthylperjodid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_2H_5J . J_2$, von Tilden[2]) konnte unter Befolgung der von diesem Chemiker angegebenen Vorschrift nur in wenig befriedigender Ausbeute gewonnen werden. — Essigsaures Phenylhydrazin wirkte in wässeriger oder weingeistiger Lösung bei Wasserbadwärme auf das Caffeïn nicht ein — ebensowenig übrigens auf Harnstoff[3]) oder Cholestrophan; auch als, in Anlehnung an die entsprechenden Versuche von Just[4]), das Caffeïn mit Phenylhydrazin auf 130 bis 140° erhitzt wurde, erfolgte keine Umsetzung. — Zur Darstellung des von Ostermayer — und, wie bereits im Referat über Dessen Arbeit[5]) bemerkt wurde, davor schon von Tilden[6]) — beschriebenen *salzsauren Caffeïnchlorjods* verfährt man nach Wernecke am zweckmässigsten in der Art, daſs man das Alkaloïd in Salzsäure (sp. G. 1,065) auflöst, eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzugiebt und die Mischung mit Jodkalium in fester Form versetzt. Das alsbald ausgeschiedene Product wird sodann aus 25 procentiger Salzsäure umkrystallisirt und so in goldgelben Nadeln oder Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 182 bis 183° beobachtet wurde. Es zeigte die (schon von

---

[1]) JB. f. 1883, 1334. — [2]) JB. f. 1865, 437. — [3]) Durch Erhitzen von Harnstoff mit freiem oder salzsaurem Phenylhydrazin auf 150 bis 160° erhielt jedoch Pinner (JB. f. 1887, 684 f.) — wie auch E. Schmidt in einer Note zu Wernecke's Abhandluug bemerkt — das Phenylsemicarbazid. — [4]) JB. f. 1886, 1085 f. — [5]) JB. f. 1885, 1681. — [6]) JB. f. 1866, 416.

Tilden angegebene) Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2 . JCl . HCl$. Beim Zusammenbringen mit Ammoniak, sowie bei längerem Kochen mit Wasser wurde daraus Caffeïn regenerirt; beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur entstand dagegen hauptsächlich *Monochlorcaffeïn*[1]), $C_8H_9ClN_4O_2$, welches, noch mit etwas Caffeïn gemengt, den Schmelzpunkt 185° zeigte. In der Hoffnung, dieses Chlorcaffeïn in Tetramethylxanthin überführen zu können, wurde dasselbe schliefslich noch, in Chloroform gelöst, mit Jodmethyl und Natrium vier Stunden lang am Rückflufskühler gekocht; allein es blieb dabei unangegriffen.

E. Bombelon[2]) berichtete über die Darstellung der *Mutterkorn-Alkaloïde Ergotinin*[3]) und *Cornutin*[4]).

Nagai[5]) entdeckte ein Alkaloïd, das *Ephedrin*, in der zu den Gnetaceen gehörigen *Ephedra vulgaris*. Dasselbe gab ein *Hydrochlorid* in leicht löslichen Nadeln und zeigte mydriatische Wirkung.

Bonizia und Negrita[6]) isolirten eine chininartig wirkende Base, das *Lantanin*, aus *Lantana brasiliensis*, einer in ihrem Heimathslande unter dem Namen *Yerba sagrada*, d. i. heiliges Kraut, bekannten Pflanze.

D. Parodi[6]) bezeichnete als *Manolin* ein Alkaloïd, welches Er in einer amerikanischen *Croton*-Art aufgefunden hat.

Oechsner de Coninck[7]) beschrieb ein *Ptomaïn* $C_8H_{11}N$[8]), welches Er, neben einem *Homologen*, $C_{10}H_{15}N$, und anderen Basen, bei der Fäulnifs von *Seepolypen (Octopus vulgaris)* gewonnen hatte[9]). Dasselbe stellte ein gelbliches, widerlich riechendes Liquidum vom specif. Gewichte 0,9865 vor und siedete gegen

---

[1]) Rochleder, JB. f. 1850, 435; E. Fischer, JB. f. 1882, 1087; Derselbe und Reese, JB. f. 1883, 1336. — [2]) Chem. Centr. 1888, 472 (Ausz. aus Pharm. Zeitg. 33). — [3]) Tanret, JB. f. 1879, 828. — [4]) Kobert, JB. f. 1884, 1512. — [5]) Chem. Centr. 1888, 755 (Ausz. aus Il Farmacista ital. 12). — [6]) Daselbst, S. 1620 (Ausz. aus Il Farmacista ital. 12). — [7]) Compt. rend. 106, 858, 1604. — [8]) Vgl. dazu die Uebersicht der Ptomaïne im JB. f. 1887, 2228. — [9]) Eine vorläufige Mittheilung über diese in der zoologischen Station zu Cette begonnene Arbeit findet sich in den Compt. rend. de l'Assoc. française pour l'avancement des Sciences, Versammlung zu Nancy, 1886, S. 112 und 114.

202°; mit Alkohol und Aether war es mischbar, in Wasser aber nur wenig löslich. Das *Hydrochlorid*, $C_8H_{11}N.HCl$, bildete eine strahlige, zerfliefsliche Masse; das *Hydrobromid*, $C_8H_{11}N.HBr$, war weniger zerfliefslich; das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{11}N)_2.H_2PtCl_6$, ein dunkel orangefarbiges, schwer lösliches Pulver, wurde durch warmes Wasser in die Verbindung $(C_8H_{11}N)_2.PtCl_4$, ein hellbraunes, noch weniger lösliches Pulver, umgewandelt; das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{11}N.HAuCl_4$, liefs sich als hellgelber Niederschlag erhalten, der sich beim Erwärmen mit Wasser gänzlich zersetzte; das normale *Quecksilberdoppelchlorid*, $2(C_8H_{11}N.HCl).HgCl_2$, fiel in weifsen Nädelchen aus, ein anderes Doppelsalz, $2(C_8H_{11}N.HCl).3HgCl_2$, in schwach gelblichen, längeren Nadeln. Das *Jodmethylat*, $C_8H_{11}N.CH_3J$, schied sich aus der Lösung der Componenten in Aether im Laufe einiger Stunden in Gestalt eines feinen Netzwerkes ab; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, sowie mit feuchtem Kalihydrat, zeigte dasselbe die für die Halogenalkylverbindungen der Pyridinreihe charakteristischen Erscheinungen [1]). Der nähere Einblick in die Constitution der Base fehlt indessen noch.

L. Brieger [2]) machte weitere Mittheilungen über *Tetanin* und *Mytilotoxin* [3]). Ein die erstere Base $(C_{13}H_{30}N_2O_4)$ in Form des Hydrochlorids enthaltendes Präparat zeigte sich nach Verlauf von mehr als einem halben Jahre zersetzt und ungiftig; es konnte daraus eine *Base* isolirt werden, deren bei 197° schmelzendes *Platindoppelsalz* nach $(C_6H_{13}NO_2)_{(2?)}.H_2PtCl_6$, zusammengesetzt war. — Das *Mytilotoxin* $(C_6H_{15}NO_2)$ spaltet bei der Destillation des Hydrochlorids mit Kalihydrat Trimethylamin ab und ist demnach als Ammoniumbase charakterisirt. Beim Kochen des Salzes mit Natronlauge tritt dagegen der ekelhafte Geruch des freien Mytilotoxins auf, worauf vielleicht eine Probe zur Unterscheidung giftiger von geniefsbaren *Miesmuscheln* gegründet werden kann.

L. De Blasi [4]) konnte das *Typhotoxin* von Brieger [5]) aus Culturen der *Typhus-Bacillen* in schwach alkalisch gemachter

---

1) Vgl. hierzu JB. f. 1887, 2157 f. — 2) Chem. Centr. 1888, 1007 (Ausz. aus Arch. pathol. Anat. 112). — 3) Vgl. JB. f. 1886, 1756, 1841; f. 1887, 2229. — 4) Gazz. chim. ital. 18, 521. — 5) JB. f. 1886, 1756; f. 1887, 2229.

Fleischbrühe allerdings nach der von dem Genannten angewandten Methode, durch Fällung der nach vorherigem Uebersättigen mit Salzsäure erhaltenen alkoholischen Lösung mit Quecksilberchlorid, zur Abscheidung bringen, nicht aber durch directes Ausziehen mit Aether oder Chloroform[1]). Aus Culturen des nicht pathogenen *Micrococcus candicans* in dem gleichen Medium liefs sich auch nach dem Brieger'schen Verfahren Typhotoxin nicht isoliren. Diese Resultate zusammengenommen scheinen anzudeuten, dafs die genannte Base erst sekundär, durch die Einwirkung der Salzsäure, aus einer Substanz noch unbekannter Natur entstehe, welche letztere das specifische Product der Lebensthätigkeit der Typhus-Bacillen vorstellen würde. — Das *Goldsalz* des Typhotoxins wurde aus alkoholischer Lösung in blafsgelben, hexagonalen Prismen gefällt.

J. L. W. Thudichum[2]) entdeckte mehrere neue *„Alkaloïde" im menschlichen Harn.* Dieser wurde mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Phosphormolybdän- oder -wolframsäure gefällt und der Niederschlag sodann durch Barytwasser und Baryumcarbonat in der Wärme zerlegt. Aus der heifs filtrirten Lösung wurde zunächst durch Eisenchlorid das Harnpigment, das *Urochrom* des Verfassers, präcipitirt. Das Filtrat setzte beim Erkalten ein mit dem Theobromin isomeres, krystallisirtes Alkaloïd, das *Urotheobromin*, ab. Die Mutterlauge desselben enthielt aufser Kreatinin: erstens einen seiner stark reducirenden Eigenschaften wegen *Reducin* genannten Körper, $C_6H_{11}N_3O_4$ (?), welcher eine in Alkohol unlösliche *Barytverbindung* gab; zweitens das in Form der *Zinkverbindung*, $C_6H_9N_3O . ZnO$, abgeschiedene *Parareducin*; drittens endlich eine noch nicht rein erhaltene Base, welche, weil sie beim Verbrennen einen aromatischen Geruch verbreitet, als *Aromin* bezeichnet wird. — Bezüglich der Angaben Thudichum's über die amorphen Zersetzungsproducte des Urochroms — *Omicholin*, $C_{24}H_{38}NO_5$ (?), *Omichol-*

---

[1]) Vgl. die entsprechenden Untersuchungen von Coppola, JB. f. 1885, 1732; Oliveri, JB. f. 1886, 1757; Guareschi, JB. f. 1887, 2227. — [2]) Compt. rend. 106, 1803.

säure, $C_5H_{22}NO_4$ (?), *Uropittin* nebst *Meta-Uropittin* und *Urorubin*, sowie *Uromelanin*, $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$ [1]) — mufs auf das Original verwiesen werden.

b) Bitterstoffe.

L. Knapp[2]) machte Mittheilungen über die Fabrikation von *Santonin* in Tschimkent (Turkestan)[3]) und über die Art und Weise, wie dort, nach der Vorschrift von J. Kossakoffsky, die Lindo'sche Santonin-Reaction[4]) ausgeführt wird.

Das von G. Grassi Cristaldi[5]) aus dem *Santonin* erhaltene *Phenylhydrazinderivat* ist auf Grund einer früheren Notiz dieses Autors bereits erwähnt worden[6]).

C. Schall und C. Dralle[7]) setzten Ihre Studien über das *Brasilin*[8]) fort. Die Krystalle des *Tetramethylbrasilins* (*Brasilintetramethyläthers*), $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$, bestimmten Sie als monosymmetrisch, mit dem Axenverhältnifs 0,84404 : 1 : 1,2961, dem Neigungswinkel 83° 56′ und den Flächen $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $0P$, $P\infty$, $-P\infty$ und $P\infty$. Bei der Darstellung dieses Körpers entstand als Nebenproduct noch *Trimethylbrasilin* (*Brasilintrimethyläther*), welcher aus der wässerigen Lösung seines *Natriumsalzes* durch Einleiten von Kohlensäure als krystallinische Fällung von der Zusammensetzung $4\,C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ erhalten wurde und ein ebenfalls krystallisirbares, bei 78° zusammensinterndes, bei 95 bis 97° schmelzendes *Acetylderivat*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)(CH_3)_3$, gab, möglicherweise übrigens ein Gemenge isomerer Verbindungen vorstellte. — Bei der Bromirung des Tetramethyläthers in Eisessig resultirten: *Monobromtetramethylbrasilin*, $C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$, in 3 bis 4 cm langen, weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 180 bis 181°, und *Dibromtetramethylbrasilindibromid*, $C_{16}H_8Br_4O_5(CH_3)_4$, in rothbraunen Krystallen. Das Brasilin selbst ergab bei entsprechender Behandlung *Tribrombrasilindibromid*, welches sich aus der siedenden Eisessiglösung in rothbraunen Nädelchen der

---

[1]) JB. f. 1868, 828. — [2]) Dingl. pol. J. 268, 42. — [3]) Vgl. Flückiger, JB. f. 1886, 1825; Busch, JB. f. 1887, 2597. — [4]) JB. f. 1877, 1086; vgl. auch Neumann, JB. f. 1884, 1645 f. — [5]) Gazz. chim. ital. 17, 526. — [6]) JB. f. 1887, 2233. — [7]) Ber. 1888, 3009. — [8]) JB. f. 1887, 2234.

Zusammensetzung $C_{16}H_{11}Br_5O_5 . 2H_2O$ abschied[1]). — Ein vorläufig durch die Formel $C_{20}H_{14}O_9$ ausgedrücktes *Oxydationsproduct* des Brasilins erhielten Dieselben, indem Sie durch eine Lösung von 2,7 g desselben in 160 ccm 2,8 procentiger Natronlauge 36 Stunden lang einen mäfsig starken Luftstrom leiteten, bis die von Brasileïn herrührende, rothe Färbung sich in eine rein braune umgewandelt hatte, alsdann die filtrirte Flüssigkeit ansäuerten, mit viel Aether auszogen und die ätherische Lösung, nachdem dieselbe noch mit einer solchen von Natriumdicarbonat ausgeschüttelt und durch Destillation concentrirt war, der Verdunstung überliefsen. Hierbei schied sich der neue Körper in feinen, fast weifsen Nadeln aus, deren Menge allerdings nur 4 bis 5 Proc. vom angewandten Brasilin betrug. Nach der Umkrystallisirung aus Alkohol stellte er „hellbräunliche, flache, mikroskopische Nadeln von Demantglanz dar, etwa 1 bis 2 mm lang" (!); die Schmelz- (oder Erweichungs-?) Temperatur lag bei 271°.

V. Oliveri[2]) führte die Untersuchungen über das *Quassiin* weiter, welche Er in Gemeinschaft mit Denaro[3]) in Angriff genommen hatte. Zur Darstellung gröfserer Mengen der schon erwähnten *Quassiinsäure* erhitzte Er je „5 g Quassiin und 40 ccm rauchender Salzsäure, verdünnt mit einem dem ihrigen gleichen Volumen Wasser" eine Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 100°, filtrirte die Lösung von ausgeschiedenem Harze ab, fügte dann Wasser hinzu und krystallisirte die entstandene Fällung mehrmals aus Alkohol um. Er erhielt die Säure derart mit einer Ausbeute von 12 bis 18 Proc. des angewandten Bitterstoffs. Dieselbe stellte farblose, kleine, monosymmetrische Prismen vor, deren Zusammensetzung zu $C_{30}H_{38}O_{10} . H_2O$ gefunden wurde. Für die wasserfreie Substanz waren also früher zwei Atome Wasserstoff zu viel angenommen. Gleiches würde dann auch bezüglich des Quassiins gelten, dessen Formel in $C_{32}H_{42}O_{10}$ zu corrigiren wäre. Denn die Auffassung desselben als *Quassiinsäure-Dimethyläther* fand sich nicht nur dadurch bestätigt, dafs das durch Salz-

---

[1]) Vgl. dazu Buchka und Erck, JB. f. 1885, 1801. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 570. — [3]) JB. f. 1884, 1401 f.; f. 1885, 1737.

säure abgespaltene Halogenalkyl sich thatsächlich ganz wie Chlormethyl verhielt, sondern auch dadurch, dafs beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. u.) Jodmethyl resultirte. Die zweibasische Natur der Quassiinsäure, die gebrauchte Molekularformel vorausgesetzt, erhellte aus der Zusammensetzung ihrer Salze: das *Baryumsalz*, welches aus wässeriger Lösung als gelbrothe, krystallinische Masse erhalten wurde, war $C_{30}H_{36}O_{10}Ba . 7 H_2O$; das *Bleisalz*, ein gelber Niederschlag, $C_{30}H_{36}O_{10}Pb . 6 H_2O$; das *Ferrisalz*, ein braungrüner Niederschlag, $(C_{30}H_{36}O_{10})_3Fe_2$. Die Alkalisalze scheinen nicht im festen Zustande dargestellt zu sein; ihre Lösungen sind röthlichgelb gefärbt. Mit salzsaurem Hydroxylamin gab die Quassiinsäure, in Form des Natriumsalzes gelöst, nach einiger Zeit einen reichlichen Niederschlag, welcher, aus einem Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Wasser umkrystallisirt, gelbliche, rectanguläre Prismen bildete, mit dem Schmelzpunkt 228 bis 230° und von der Zusammensetzung eines *Dioxims*, $C_{30}H_{36}O_8(NOH)_2$ [1]). — Bei der Reduction des Quassiins durch 20stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf eine von 150 bis 280° gesteigerte Temperatur wurden neben Jodmethyl (s. o.) erhalten: ein bei 188 bis 195° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, welcher in der Kälte nicht erstarrte und ein gegen 200° schmelzendes Bromderivat in farblosen Nadeln gab, somit als *β-* oder *Isodurol* anzusprechen ist; ein zwischen 220 und 240° überdestillirender *Kohlenwasserstoff* $C_{14}H_{16}$, welcher ein gegen 150° schmelzendes, nadelförmiges Bromderivat lieferte; endlich ein bei der Destillation im Rückstand verbleibendes Product, aus welchem ein Bromid in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 220° und mit dem Halogengehalt eines *Dibromanthracens* gewonnen wurde.

Derselbe [2]) berichtete über ein *Phenylhydrazinderivat des*

---

[1]) Es scheint Oliveri entgangen zu sein, dafs diese Formel, welcher auch die in der Abhandlung mitgetheilten, berechneten Procentzahlen entsprechen, nicht diejenige des *Quassiinsäuredioxims* ist: letzteres müfste vielmehr $C_{30}H_{38}O_8(NOH)_2$ sein. Thatsächlich befinden sich aber die gefundenen Werthe in besserer Uebereinstimmung mit der H_2-ärmeren Formel (*C. L.*). — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 169.

Quassiins. Er stellte dieses dar, indem Er 3 g Quassiin in wässerig-alkoholischer Lösung mit 4 g salzsaurem Phenylhydrazin und 6 g Natriumacetat eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmte; aus der wieder erkalteten Flüssigkeit schied sich das neue Derivat in Form eines gelben, amorphen Pulvers ab, welches den der Formel $C_{32}H_{40}O_8[N_2H(C_6H_5)]_2$ [1]) entsprechenden Stickstoffgehalt zeigte. Auf 250° erhitzt, zersetzte es sich, ohne zu schmelzen.

Kohlenhydrate; Glycoside.

a) Kohlenhydrate.

B. Rayman [2]) stellte Betrachtungen über die *Constitution der Glycosen* an, mit dem Resultat, dafs der Auffassung derselben als Aldehyd- und Ketonalkohole gegenüber der von Tollens [3]) und Sorokin [4]) vertretenen Annahme, sie seien hydroxylirte Alkylenoxyde, der Vorzug gebühre.

Von B. Sorokin [5]) liegt eine ausführlichere Abhandlung über *Anilide* und *Toluide verschiedener Zuckerarten* vor. Was sich darin über das *Dextrose-*, *Galactose-* und *Lävuloseanilid* gesagt findet, ist auf Grund früherer Mittheilungen Desselben zum grofsen Theil bereits Gegenstand des Berichts gewesen [6]). Es ist jedoch zunächst eine Verwechselung bezüglich der Krystallformen des Galactose- und des Lävuloseanilids dahin zu corrigiren, dafs ersteres in triklinen Prismen, letzteres in gestreckten, rechteckigen Täfelchen auftritt. Zur weiteren Prüfung des Verhaltens der Anilide wurde hauptsächlich die Dextrose-, daneben auch die Galactoseverbindung studirt. Es zeigte sich dabei, dafs

---

1) Auch diese Formel enthält, wenn man, wie Oliveri es thut, das Quassiin als ein Diketon betrachten will, 2 H zu wenig. — 2) Ber. 1888, 2841. — 3) JB. f. 1883, 1363; vgl. auch Desselben „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate" (Breslau, Trewendt, 1888), S. 8 ff. — 4) Folgendes Referat. — 5) J. pr. Chem. [2] 37, 291. — 6) JB. f. 1886, 1772; f. 1887, 2237.

beim Erwärmen mit Salzsäure daraus Lävulinsäure entsteht, durch Alkalilauge das Anilin wieder abgespalten und mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzanilid gebildet wird. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid führte nicht zu greifbaren Resultaten. — *Dextrose-p-toluid* wurde durch Erwärmen von 10 g Dextrose mit einer Lösung von 20 g p-Toluidin in 150 ccm 99 procentigen Alkohols und Fällung der stark eingedampften Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Aether dargestellt; aus Alkohol umkrystallisirt, bildete es dünne, längliche Blättchen der Zusammensetzung $2\,C_6H_{12}(C_7H_7)NO_5\,.\,H_2O$, welche bei 80° sich bräunten und bei 100° zu einer rothgelben Flüssigkeit schmolzen. Auf das polarisirte Licht wirkte es linksdrehend. *Galactose-p-toluid* schied sich aus der durch Erwärmen von 10 g Galactose mit 20 g p-Toluidin und 100 ccm 90 procentigen Alkohols erhaltenen Flüssigkeit nach dem Erkalten in nadelförmigen Krystallen, $C_6H_{12}(C_7H_7)NO_5$, aus, deren Quantität sich durch zugesetzten Aether vermehrte. Es schmolz, nach vorheriger Bräunung, bei 139° und war ebenfalls linksdrehend. Bei dem Versuche, auf analogem Wege das *Lävulose-p-toluid* darzustellen, resultirte nur eine zur Untersuchung nicht ausreichende Menge krystallinischer Substanz. — Mit o-Toluidin konnten auch aus Dextrose und Galactose keine krystallinischen Producte gewonnen werden. — Milchzucker ergab beim Kochen mit einer Lösung von Anilin in 96 procentigem Alkohol das schon von Sachsse[1]) beschriebene *Lactosanilid*, $C_{12}H_{22}(C_6H_5)NO_{10}$, welches, durch Aether gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wurde. Diese waren jedoch der Analyse nach nicht ganz frei von Milchzucker, und Sorokin vermuthet, daſs in dem zweiten, von Sachsse beschriebenen Product, welches eine Verbindung der Formel $C_{24}H_{44}(C_6H_5)NO_{21}$ sein sollte, nichts Anderes als ein Gemenge dieses selben Lactosanilids mit viel Milchzucker vorgelegen habe. Die wässerige Lösung des Körpers zeigte wiederum Linksdrehung. — Maltose reagirte gleichfalls mit Anilin; das als *Maltosanilid* anzusprechende Product wurde indessen nur als

---

[1]) JB. f. 1871, 797.

farbloser, zu einer glasartigen Masse eintrocknender Syrup gewonnen. — *Rohrzucker* verhielt sich, wie dem Phenylhydrazin [1]), so auch dem Anilin gegenüber abweichend von den beiden vorerwähnten Biosen, indem er selbst bei 140 bis 150° damit nicht in Wechselwirkung trat [2]). Ebensowenig konnte eine Verbindung des *Salicins* mit Anilin erzielt werden. — Die Constitution der dargestellten Glycosanilide ist nach Sorokin, welcher bei Seinen diesbezüglichen Betrachtungen die Auffassung der Zuckerarten als Alkylenoxyd-Derivate zu Grunde legt [3]), am wahrscheinlichsten

$$\text{durch } CH_2(OH)-CH(OH)-CH\begin{matrix}\diagup CH(OH)-CH(OH) \diagdown \\ \diagdown\ \ \ \ \ O\ \ \ \ \ \diagup\end{matrix}CH-[NH(C_6H_5)]$$

$$\text{und } CH_2(OH)-CH\begin{matrix}\diagup CH(OH)-CH(OH) \diagdown \\ \diagdown\ \ \ \ \ O\ \ \ \ \ \diagup\end{matrix}C[NH(C_6H_5)]-CH_2(OH) \text{ —}$$

erstere Formel für Dextrose- und Galactose-, letztere für Lävuloseanilid geltend — auszudrücken.

Derselbe [4]) machte sodann auch eine genauere Mittheilung über das schon kurz beschriebene *Anilid des Isosaccharins* [5]). Zur Darstellung dieser Verbindung soll man danach 1 Thl. Isosaccharin mit 3 Thln. Anilin bis zum beginnenden Sieden erhitzen, das Product mit Aether versetzen und den entstandenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiren. Die Constitution des Isosaccharinanilids ist durch $C_5H_{11}O_4-CO-NH(C_6H_5)$ ausgedrückt [6]). Es ist in Wasser leicht löslich und lenkt, in 90procentigem Weingeist gelöst, die Polarisationsebene nicht ab.

Die Ergebnisse der von A. Fock [7]) ausgeführten krystallographischen Untersuchung des *bromwasserstoffsauren Glycosamins* sind bereits durch Tiemann mitgetheilt [8]).

H. Schiff [9]) stellte *Additionsproducte von Glycose und Rohr-*

---

[1]) Fischer, JB. f. 1887, 2242. — [2]) Vgl. hierzu ferner Schiff, drittfolgendes Referat. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) J. pr. Chem. [2] 37, 318. — [5]) JB. f. 1887, 2238. — [6]) Ueber die Structur der Isosaccharinsäure vgl. Kiliani, JB. f. 1885, 1755. — [7]) Zeitschr. Kryst. 14, 57. — [8]) Siehe JB. f. 1886, 707 f.; die dort erwähnte Krystallmessung des salzsauren Glycosamins durch Bücking findet sich im JB. f. 1877, 438 referirt. — [9]) Ann. Chem. 244, 19; Gazz. chim. ital. 17, 533.

zucker mit Aldehyden und Ketonen dar. Solche scheiden sich sehr allgemein ab, wenn Körper der letztgenannten Kategorien den ziemlich concentrirten, kalten Lösungen jener beiden Zuckerarten in 97- bis 98procentiger Essigsäure hinzugesetzt werden. Ursprünglich gummiartig zähe, erhärten sie beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu festen, amorphen, weifsen Massen. Durch Wasser werden sie leicht in ihre Componenten zerlegt; ihre Analyse führt man daher zweckmäfsig in der Weise aus, dafs man den aldehyd- oder ketonartigen Bestandtheil durch Kochen mit Wasser verjagt und den zurückbleibenden, eventuell noch zu invertirenden Zucker mit alkalischer Kupferlösung titrirt. Es wurden die folgenden Verbindungen analysirt: *Glycose-Benzaldehyd*, $C_7H_6O . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Salicylaldehyd*, $C_7H_6O_2 . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Cuminol*, $C_{10}H_{12}O . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Furfurol*, $C_5H_4O_2 . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Acetaldehyd*, $C_2H_4O . C_6H_{12}O_6$, am besten mit Paraldehyd, der dabei Entpolymerisirung erfährt, zu bereiten; *Glycose-Helicin (Glycose-Glycosalicylaldehyd)*, $C_{13}H_{16}O_7 . C_6H_{12}O_6$; *Saccharose-Furfurol*, $C_5H_4O_2 . C_{12}H_{22}O_{11}$; *Saccharose-Oenanthol*, $C_7H_{14}O . C_{12}H_{22}O_{11}$; *Glycose-Methylnonylketon*, $C_{11}H_{22}O . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Acetessigäther*, $C_6H_{10}O_3 . C_6H_{12}O_6$; *Glycose-Campher*, $C_{10}H_{16}O . C_6H_{12}O_6$, und *Saccharose-Campher*, $C_{10}H_{16}O . C_{12}H_{22}O_{11}$. Auch mit Propion-, Butyr-, Valer-, Anis- und Zimmtaldehyd bilden sowohl Glycose wie Rohrzucker derartige Producte, ebenso mit Aceton; doch waren die mit letzterem resultirenden Verbindungen so zersetzlich, dafs sie bei der Analyse keine stimmenden Zahlen lieferten. Mit Chloralhydrat, Brenztraubensäure und Calciumglyoxylat erfolgte dagegen keine Vereinigung; die Glyoxalverbindung blieb in der Essigsäure gelöst und konnte nicht rein erhalten werden. — Bezüglich der Constitution der angeführten Additionsproducte spricht Derselbe sich dahin aus, dafs dieselben wahrscheinlich den durch ringförmige Condensation der beiderseitigen Carbonylgruppen gebildeten Complex $>C<{}^{O}_{O}>C<$ enthalten. — *Milchzucker* gab keine derartigen Verbindungen, ein neues Anzeichen, dafs derselbe ganz verschieden vom Rohr-

zucker constituirt ist[1]). Auch Mannit, Erythrit und Glycerin vereinigten sich in essigsaurer Lösung weder mit Aldehyden, noch mit Ketonen.

In Betreff einer Abhandlung von E. Grimaux[2]) über den *Glycerinaldehyd*, resp. seine versuchte Ueberführung in *Glucose*, ist auf die frühere Besprechung[3]) zu verweisen.

O. Loew[4]) veröffentlichte „zur Klarstellung der Beziehungen zwischen *Formose* und *Methylenitan*" eine Entgegnung auf die bezüglich dieser Verbindungen von Tollens[5]) vorgebrachten Ansichten. Er betonte, dafs Letzterer die Formose offenbar in zersetztem Zustande unter Händen gehabt habe; um analysenreine Substanz zu erlangen, sei es erforderlich, nur farblos gebliebene Lösungen zu verarbeiten und das Trocknen zunächst im Vacuum über Schwefelsäure zu bewerkstelligen, um schliefslich nur kurze Zeit auf 80 bis 85° erhitzen zu müssen; alsdann zeige aber die Formose den der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechenden Kohlenstoffgehalt[6]).

Bezüglich der Untersuchungen von R. Gans und B. Tollens[7]) über die Bildung von *Zuckersäure* als Reaction auf *Dextrose* ist das Wesentlichste schon mitgetheilt[8]). Es sei deshalb hier nur noch erwähnt, dafs Dieselben bei der Oxydation von 150 g Raffinose mit 750 ccm Salpetersäure (sp. G. 1,15) aus dem Filtrate der gebildeten Schleimsäure, nachdem dasselbe von überschüssiger Salpetersäure möglichst befreit war, 11 g saures zuckersaures Kalium und hieraus, nach vorheriger Ueberführung in das Silbersalz, die freie *Zuckerlactonsäure*[9]) in Täfelchen und Nadeln mit dem Schmelzpunkt 124 bis 127° gewonnen haben.

Auch die Versuche von W. E. Stone und B. Tollens[10]) über die Bildung von *Furfurol* als Reaction auf *Arabose* sind

---

[1]) Ueber das Verhalten von Milchzucker und Maltose einerseits, Rohrzucker andererseits gegen Phenylhydrazin und gegen Anilin vgl. E. Fischer, JB. f. 1887, 2241 f., und Sorokin, dieser JB., S. 2306 f. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 251. — [3]) JB. f. 1887, 1355 f. — [4]) J. pr. Chem. [2] **37**, 203. — [5]) JB. f. 1887, 2247 u. 2248. — [6]) Vgl. hierzu E. Fischer, dieser JB., S. 1364. — [7]) Ann. Chem. **249**, 215. — [8]) JB. f. 1887, 2236. — [9]) Sohst und Tollens, dieser JB., S. 1869. — [10]) Ann. Chem. **249**, 227; vgl. über diese und die vorbesprochene Arbeit auch Ber. 1888, 2148.

schon kurz besprochen [1]). Der jetzt vorliegenden Abhandlung ist jedoch zu entnehmen, dafs aufser dieser „*Penta-Glycose*“, welche bis zu 20 Proc. *Furfuramid* ergab, auch der *Holzzucker* oder die *Xylose* von Koch [2]) beim Destilliren mit einem Gemenge von 5 Thln. Schwefelsäure und 15 Thln. Wasser beträchtliche Mengen von Furfurol liefert. Die letztgenannte Zuckerart, bei 144 bis 145° schmelzend, $[\alpha]_D = + 21{,}29^0$ zeigend und in ein *Phenylosazon* vom Schmelzpunkt 158 bis 160° überführbar, resultirte, zugleich mit Arabose, bei der Hydrolyse eines *Gummi's*, welches durch Ausziehen von *Biertrebern* mittelst Kalkmilch erhalten war. — Die furfurolgebende Substanz der *Weizenkleie* [3]) konnte nicht genauer charakterisirt werden.

H. Kiliani [4]) berichtete über die Oxydation der *Arabose* durch Salpetersäure. Als Er 1 Thl. dieses Zuckers mit 2 Thln. der Säure, vom spec. Gewicht 1,2, bei 35° digerirte, nach beendigter Reaction, d. h. nach etwa sechs bis sieben Stunden, mit Wasser verdünnte und in der Hitze mit Calciumcarbonat neutralisirte, erhielt Er aus dem eingeengten Filtrat, besonders nach Zugabe von wenig Alkohol, eine reichliche Krystallisation des *Calciumsalzes* der *Arabonsäure* [5]), $(C_5H_9O_6)_2Ca . 5 H_2O$. Das *Kaliumsalz* derselben, $C_5H_9O_6K$, bildete mikroskopische Tafeln. — Als Kiliani dagegen auf 2 Thle. Arabose 5 Thle. Salpetersäure von dem angegebenen Gehalt nahm und, nachdem zunächst die bei 35° erfolgende Reaction sich abgespielt hatte, die Flüssigkeit bis zum Verschwinden aller Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampfte, den rückständigen Syrup in 25 Thln. Wasser löste und dann erst mit Calciumcarbonat kochte, schied das Filtrat beim Erkalten sofort das schwer lösliche *Calciumsalz* der *Trihydroxyglutarsäure* ab. Dieses, in dem unreinen Zustande, in welchem es so erhalten wurde, ziegelroth gefärbt, lieferte mit Oxalsäure die leicht lösliche, freie Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete dieselbe weifse, aus mikro-

---

[1]) JB. f. 1887, 2235. — [2]) Vgl. Dessen im JB. f. 1886, 1809 angeführte Abhandlung. — [3]) Gudkow, JB. f. 1870, 885. — [4]) Ber. 1888, 3006. — [5]) JB. f. 1886, 1771; f. 1887, 2250.

skopischen Blättchen bestehende Wärzchen vom Schmelzpunkt 127°. Ihr *Kaliumsalz*, $C_5H_6O_7K_2$, durch directe Umsetzung des Calciumsalzes mit Kaliumcarbonat dargestellt, schofs in ziemlich grofsen, farblosen Tafeln oder Prismen ohne Krystallwasser an. Mit der Trihydroxyglutarsäure ist vielleicht die Aposorbinsäure zu identificiren [1]).

Derselbe und C. Scheibler [2]) gelangten nämlich auch durch Oxydation der *Sorbose* [3]) mit Salpetersäure zu dieser *Trihydroxyglutarsäure*, d. i. also auf dem gleichen Wege, welcher Dessaignes [4]) zur Entdeckung der *Aposorbinsäure* geführt hatte. Allerdings giebt Letzterer von Seiner Verbindung an, dafs dieselbe gegen 110° schmelze. Kiliani und Scheibler bewirkten die Oxydation in der Weise, dafs Sie je 10 g Sorbose mit 20 g Salpetersäure 1,39 zunächst 40 Stunden lang bei 35° digerirten und dann bei 60 bis 70° zum Syrup eindampften. Dieser wurde in 250 ccm Wasser gelöst und heifs mit Calciumcarbonat neutralisirt. Das eingeengte, dunkelroth gefärbte Filtrat schied allerdings nur sehr geringe Mengen mikrokrystallinischen Kalksalzes ab; dagegen gab es mit essigsaurem Blei einen voluminösen, schmutzigrothen Niederschlag. Nach der Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff wurde die Säure beim Verdampfen in Form eines Syrups erhalten; aus diesem liefs sich ein krystallisirbares *Kaliumsalz* gewinnen, welches sich bei der Analyse, die für das lufttrockene Salz die Formel $C_5H_6O_7K_2$ ergab, und bei der durch Haushofer ausgeführten, vergleichend krystallographischen Untersuchung durchaus identisch mit dem trihydroxyglutarsauren Kalium aus Arabose erwies. Die Krystalle stellten die tafelförmige Combination $\infty P \infty$, ∞P, $0P$, $-P\infty$, $P\infty$, $2P\infty$ vor, mit dem Axenverhältnifs 1,4641 : 1 : 0,7094 und dem Winkel $\beta = 101° 3'$. Die Ausbeute war nur gering, was zum Theil wenigstens seinen Grund darin hatte, dafs neben Trihydroxyglutarsäure auch Oxal- und Weinsäure entstehen. — Bei

---

[1]) Vgl. hierüber folgendes Referat. — [2]) Ber. 1888, 3276. — [3]) Vgl. über diese Fischer, JB. f. 1887, 2241. Kiliani und Scheibler schreiben übrigens „Sorbinose"; vgl. dazu JB. f. 1885, 1738. — [4]) JB. f. 1862, 305 f.

achttägiger Behandlung mit Brom und Wasser wurde die Sorbose so gut wie gar nicht angegriffen [1]). Sie enthält demnach keine Aldehydgruppe; dies zusammengenommen mit der Bildung von Trihydroxyglutarsäure führt zu der folgenden Constitutionsformel: $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH)$, wonach die Sorbose also structuridentisch mit Lävulose [2]) ist. Ihr Cyanhydrin konnte in krystallisirter Form nicht isolirt werden; ebensowenig gelang es, ein definirbares Verseifungsproduct desselben zu gewinnen. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam lieferte die Sorbose gleichfalls nur ein amorphes Product, welches übrigens mit Jodwasserstoff und Phosphor in ein Hexyljodür überzuführen war.

B. Rayman [3]) hat, wie schon an anderer Stelle dieses Jahresberichts [4]) mitgetheilt ist, durch Behandeln von *Rhamnose* [5]) (*Isodulcit*) in wässeriger Lösung mit Brom das *Rhamnolacton* (*Rhamnosaccharin*), $C_6H_{10}O_5$, erhalten. Dasselbe ist, trotz des etwas niedriger angegebenen Schmelzpunktes, zweifelsohne identisch mit dem Lacton der Isodulcitonsäure von Will und Peters [6]). Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ging es in ein angenehm riechendes, bei 200 bis 210° siedendes Oel über. Von Salzen der zugehörigen „*Rhamnonsäure*“ ($C_6H_{12}O_6$) findet sich in der vorliegenden Publication noch dasjenige des *Baryums* erwähnt. — Bei der Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure 1,3 gewann Rayman ferner aufser viel Oxalsäure die von Malin [7]) so genannte *Isodulcitsäure* [8]).

A. Herzfeld [9]) fand bei der Weiterführung einer auf Seine Veranlassung von Bruhns begonnenen Untersuchung über die Oxydation der *Dextrose* mit rothem Quecksilberoxyd und Barytwasser [10]), dafs die Angabe, es bilde sich hierbei die aus Lävu-

---

[1]) Mit Chlor giebt sie nach Hlasiwetz und Habermann (JB. f. 1870, 840) Glycolsäure. — [2]) JB. f. 1886, 1769. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1532 [Ausz. aus Listy chemicke (Chem. Blätter), 13]. — [4]) S. 1428. — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 1285. — [6]) Dieser JB., S. 1427. — [7]) JB. f. 1867, 475. — [8]) Vgl. JB. f. 1887, 1284. (Diese Säure ist inzwischen durch Will und Peters als identisch mit der in den vorstehenden Referaten angeführten Trihydroxyglutarsäure erkannt worden.) — [9]) Ann. Chem. 245, 27. — [10]) Vgl. bei Herzfeld und Winter, JB. f. 1886, 1768.

lose [1]) bei gleicher Behandlung entstehende Trioxybuttersäure, nicht aufrecht erhalten werden könne. Wenigstens tritt die letztere nicht in sicher nachweisbarer Menge auf. Gleiches gilt auch bezüglich der etwa noch in Betracht kommenden Glycerinsäure [2]). Als Hauptproduct resultirte vielmehr, neben etwas *Glycolsäure* und *Ameisensäure*, *Glyconsäure*. Dieselbe wurde in Gestalt ihres wenig über 103° schmelzenden *fünffach acetylirten Aethylesters* [3]) ausgesondert.

Eine Abhandlung Desselben [4]) über *Lävulose* enthält der Hauptsache nach die eingehendere Beschreibung von Versuchen, über welche Herzfeld in Gemeinschaft mit H. Winter bereits vorläufige Mittheilungen [5]) veröffentlicht hatte. Es werden zunächst genauere Angaben über die Darstellung der krystallisirten Lävulose aus Inulin gemacht. Der durch zehnstündiges Erhitzen von je 750 g Inulin mit 4½ Litern 0,5 procentiger Schwefelsäure, Neutralisation mit Baryumcarbonat und Eindampfen auf das Volum von 1 Liter erhaltene Syrup wurde danach mit 1½ Litern absoluten Alkohols erwärmt, die von Ungelöstem abgehobene Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Aether versetzt, der hierdurch nach 24 Stunden ausgeschiedene Antheil der Lävulose, in zwei Schalen vertheilt, zuerst mit je 300, dann nochmals mit je 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, die zurückbleibende, feste Masse wieder über Nacht mit Alkohol überschichtet und der Rückstand in 1350 ccm Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit schied nach dem Erkalten zuerst dunkel gefärbte Entwässerungsproducte der Lävulose ab; von diesen getrennt, hinterliefs sie beim Verdunsten im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure deutliche, gruppenförmig angeordnete Nadeln reiner Lävulose, die durch häufiges Umkrystallisiren aus ganz schwach erwärmtem Alkohol farblos erhalten wurden. Die Ausbeute daran belief sich auf 75 g aus 2250 g Inulin. Die krystallisirte Lävulose war so aufserordent-

---

[1]) Herzfeld und Börnstein, JB. f. 1886, 1767. — [2]) Vgl. Habermann und Hönig, JB. f. 1882, 1119; auch f. 1884, 1403 f. — [3]) Volpert, JB. f. 1886, 1379. — [4]) Ann. Chem. **244**, 274; Monit. scientif. [4] 2, 905. — [5]) JB. f. 1886, 1767 f.

lich hygroskopisch, dafs von einer Elementaranalyse abgesehen wurde. Zur Bestimmung der specifischen Drehung konnte sie daher auch nicht direct als Ausgangsmaterial benutzt werden; als solches diente vielmehr ein durch geringen Wasserzusatz daraus dargestellter, durch Erwärmen ganz alkoholfrei gemachter Syrup, dessen Procentgehalt durch zwei Kohlenstoffbestimmungen ermittelt wurde. Für das Rotationsvermögen ergab sich bei der Temperatur von 20° die Gleichung: $[\alpha]_D = -(77{,}81 - 0{,}0935\, q)^0$, in welcher q die Menge des Wassers in 100 Gewichts-Theilen der Lösung bedeutet. Die optische Activität der *Lävulose* wird also, ebenso wie die der Dextrose und umgekehrt wie die des Rohrzuckers, mit wachsender Verdünnung geringer [1]). Dieselbe nahm ferner mit steigender Temperatur, wie schon Dubrunfaut [2]) beobachtet hatte, ganz erheblich ab, und zwar für je 10° Temperaturzuwachs durchschnittlich um etwa 5°. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dafs diese Abnahme zeitlich etwas hinter der Erhöhung der Temperatur zurückblieb, so dafs man letztere mindestens eine halbe Stunde constant halten mufs, um genaue Werthe zu erlangen. Ganz analog war beim Verdünnen einer concentrirten Lösung die Verminderung der Rotation erst nach einiger Zeit vollendet, wie das ähnlich von Gubbe [3]) schon für Dextrose beobachtet war. Die für $[\alpha]_D$ gefundenen Zahlen sind bemerkenswerther Weise mit denjenigen, welche für den Invertzucker festgestellt sind (nach dem eben Genannten [3]) bei 20° in 20procentiger Lösung etwa — 20°) nicht vereinbar, sofern man denselben als ein Gemenge gleicher Theile Lävulose und Dextrose betrachtet. Letztere Annahme wird daher auch in der nachstehenden Abhandlung von Winter in Zweifel gezogen. — Ueber die Oxydation der Lävulose mit Brom und mit Salpetersäure ist schon berichtet worden. Reductionsversuche, welche Herzfeld unter Mitwirkung von Leh-

---

[1]) Die in der ersten vorläufigen Mittheilung angegebenen Werthe, bei welchen es sich ja allerdings nur um minimale Differenzen handelt, scheinen hiermit im Widerspruch zu stehen; sie sind indessen nicht an einem und demselben Präparate beobachtet; vgl. das folgende Referat. — [2]) JB. f. 1849, 464; f. 1856, 637. — [3]) JB. f. 1885, 339.

mann anstellte, ergaben, dafs bei der Behandlung mit Zink und Essigsäure Mannit nicht erhalten wird [1]).

Ergänzt wird vorstehende Abhandlung durch eine solche von H. Winter [2]), betitelt: „Einiges über *Lävulose*", insofern hier, neben anderen Dingen, diejenigen Punkte der erwähnten, vorläufigen Mittheilung von Herzfeld und dem Ersteren, welche dort nicht weiter berührt sind, ausführliche Erörterung finden [3]). In den Vordergrund des Interesses tritt wieder die specifische Drehung der Lävulose, und zwar stellte Winter sich zunächst die Aufgabe, zu untersuchen, ob die niedrigen Zahlen, welche Herzfeld fand, nur der, wie beschrieben, aus Inulin krystallisirt erhaltenen Lävulose eigen, oder von allgemeiner Geltung seien. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche benutzte auch Er concentrirte, syrupförmige Lösungen, deren Procentgehalt theils indirect durch Kohlenstoffbestimmungen, theils direct durch vorsichtiges Austrocknen im Phosphorsäureanhydrid-Vacuum bei 50° ermittelt wurde; beide Methoden lieferten übereinstimmende Zahlen, wodurch zugleich die Richtigkeit der üblichen Lävuloseformel bestätigt ist. Die Beobachtungen wurden allgemein bei einer Temperatur von 20° angestellt. Für krystallisirte *Inulin-Lävulose* wurde bei $p = 20{,}071$, wie bereits angegeben, $[\alpha]_D = -71{,}47^\circ$ gefunden; für nicht krystallisirte, aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällte Lävulose derselben Abkunft, bei $p = 20{,}197$, $[\alpha]_D = -71{,}43^\circ$; auch letztere Daten finden sich schon in der vorläufigen Mittheilung, wo sie aber für ebenfalls krystallisirtes Präparat angegeben sind! Aus der Kalkverbindung wieder abgeschiedener Inulinzucker gab, bei $p = 4{,}515$, $[\alpha]_D = -73{,}54^\circ$. Lävulose endlich, die aus *Invertzucker* durch Fällung mit Kalk, aber ohne Anwendung von Alkohol, deshalb nur syrupös, gewonnen war, zeigte, bei $p = 19{,}895$, $[\alpha]_D = -74{,}53^\circ$. Die Resultate stimmen somit wenigstens angenähert überein, und Winter glaubt aus ihnen schliefsen zu dürfen, dafs die Rota-

[1]) Vgl. dazu Scheibler, JB. f. 1883, 1365; f. 1884, 1404. — [2]) Ann. Chem. **244**, 295. — [3]) Dafs derartig fractionirte Publicationen die Arbeit des Berichterstattens nicht gerade erleichtern, darf bei dieser Gelegenheit wohl einmal bemerkt werden (*C. L.*).

tion der Lävulose, gleichgültig, wie dieselbe dargestellt sei, und ob als Material Inulin oder Invertzucker gedient habe, immer die nämliche sei. — Dafs aus Invertzucker durch alleinige Behandlung mit Alkohol die in diesem leichter als Dextrose lösliche Lävulose nicht isolirt werden konnte, ist bereits gesagt. Die erhaltene Krystallmasse, mit dem Drehungsvermögen von — 45,12° bei $p = 19{,}953$, stellte, da sie keine Birotation zeigte, augenscheinlich nicht ein Gemenge, sondern eine *Verbindung von 2 Mol. Lävulose und 1 Mol. Dextrose* vor[1]). Das auf demselben Wege gewonnene Product mit $[\alpha]_D = - 40{,}18^0$ war nicht, wie nach dem Wortlaut der ersten Mittheilung verstanden werden mufste, krystallisirt, sondern syrupförmig. Was den *Invertzucker* selbst anbetrifft, so spricht Winter sich mit einiger Reserve dahin aus, dafs derselbe, entgegen der allgemein üblichen Annahme, als ein Gemenge von 4 Thln. Lävulose mit 3 Thln. Dextrose zu betrachten sei. — Für die specifische Drehung der Lävulose in alkoholischer Lösung[2]) ist in dem früheren Bericht, in Folge eines Druckfehlers im Original, ein rund zehnmal zu geringer Werth notirt; bei der dort angegebenen Concentration ($p = 7{,}78$), d. i. in gesättigter Lösung, beträgt $[\alpha]_D$ nämlich — 46,98°. Die starke Abnahme der optischen Activität beruht vielleicht auf der Bildung eines Aethylderivates; Winter führt sogar Beobachtungen an, welche in Ihm den Zweifel wach riefen, ob die bisher als reine Lävulose angesprochenen Krystalle nicht etwa in Wahrheit ein *Lävuloseäthylat*, $C_6H_{11}O_6(C_2H_5)$, vorstellen möchten. *Dextrose* zeigte übrigens in alkoholischer Lösung umgekehrt etwas erhöhte Rotation[3]). — Ueber Verbindungen der Lävulose bleibt noch Folgendes nachzutragen: das *Kalklävulosat* scheint ursprünglich nach der Formel $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 . 5\,H_2O$ zusammengesetzt zu sein; über Schwefelsäure giebt es aber leicht Wasser ab, wobei es sich gleichzeitig gelb färbt; vollständig verwittert, zeigte es einen am besten auf $(C_6H_{12}O_6 . CaO)_2 . H_2O$ stimmenden Kalkgehalt. Eine *Bleioxydverbindung*, $C_6H_{12}O_6$

---

1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1886, 1766. — 2) Vgl. Jodin, JB. f. 1864, 573. — 3) Vgl. Horsin-Déon, JB. f. 1879, 855; f. 1880, 1022.

.2(PbO.H_2O), entsteht als dunkelgelbe Fällung, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung von Lävulose mit ammoniakalischem Bleiessig versetzt wird; sie löst sich in überschüssigem Bleiessig klar auf, und die Flüssigkeit nimmt dann allmählich eine weinrothe Färbung an. Wird zu einer verdünnteren Lävuloselösung ammoniakalischer Bleiessig gegeben, so bildet sich ein weifslichgelber Niederschlag, welcher im Verlauf einiger Tage sich rothviolett färbt[1]). Die schon erwähnte *Chlorbleiverbindung*, aus wässeriger Lösung durch Alkohol mit hellbrauner Farbe präcipitirt, war nach der Formel $C_6H_{12}O_6 . 2 PbCl_2$, eine in ähnlicher Weise als brauner Niederschlag erhaltene *Bleinitratverbindung* nach $C_6H_{12}O_6 . 3 PbN_2O_6$ zusammengesetzt. — Ein krystallisirbares Acetylderivat der Lävulose darzustellen, gelang nicht.

M. Hönig und L. Jesser[2]) veröffentlichten ebenfalls eine ausführliche Untersuchung über die *Lävulose.* Sie stellten dieselbe nach der von Erstgenanntem in Gemeinschaft mit Schubert[3]) ausgearbeiteten Methode aus Inulin dar und erhielten sie, unter Zuhülfenahme einiger von den damaligen Versuchen herrührenden Krystalle, nicht nur aus alkoholischer Lösung, sondern auch aus dem direct resultirenden, wässerigen Syrup in krystallisirter Form. Die auf letztere Art gewonnene Krystallmasse liefs unter dem Mikroskop lange Nadeln erkennen; in dünnen Lagen anschiefsend, zeigte sie prachtvoll wawellitartige Gruppirung, in compacter Masse ein mehr warzenförmiges Aussehen. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $2 C_6H_{12}O_6 . H_2O$, während die schon beschriebenen Krystalle aus alkoholischer Lösung wasserfrei sind. Wie bereits erwähnt, waren dieselben nicht hygroskopisch; bei der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens konnten Dieselben daher von direct abgewogener Substanz ausgehen. Es wurde nur die wässerige Lösung untersucht. Für diese ergab sich bei $p = 9{,}0870 : [\alpha]^t_D = -(103{,}924 - 0{,}67142\,t)^0$, bei $p = 23{,}4979 : [\alpha]^t_D = -(107{,}651 - 0{,}691995\,t)^0$.

---

[1]) Ueber eine ähnliche Farbenreaction der Dextrose vgl. Rubner, JB. f. 1885, 1742. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 562; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 534. — [3]) JB. f. 1887, 2268.

Unter Zugrundelegung des in ersterer Gleichung gegebenen Temperaturcoëfficienten konnte dann weiter aus Beobachtungen an sechs Lösungen verschiedener Concentration für 20° die Gleichung $[\alpha]_D^{20} = -(113{,}9635 - 0{,}25831\,q)^0$ abgeleitet werden, worin q wieder $= 100 - p$ ist. Für die 20 procentige Lösung bei 20° beträgt $[\alpha]_D$ danach $-$ 93,299°, und die optische Activität der Lävulose ist also bedeutend höher, als Herzfeld und Winter angegeben haben. Letztere hatten wahrscheinlich ein mit den von Hönig und Schubert [s. Note [3]) a. v. S.] beschriebenen Inulin-Dextrinen verunreinigtes Präparat in Händen. — Eine gleiche Theile Lävulose und Dextrose enthaltende Lösung zeigte das von Gubbe [1]) für *Invertzucker* gefundene Drehungsvermögen; dasselbe ist um weniges gröſser, als das Mittel aus den betreffenden Werthen für die beiden Glycosen. — Die gelegentlich der obigen Versuche ausgeführten Dichtigkeitsbestimmungen benutzten Dieselben zur Aufstellung einer Tabelle über das spec. Gewicht wässeriger *Lävulose*lösungen bei 17,5°, aus der hier nur folgende Daten herausgegriffen seien:

p	d	p	d
$p = 6$:	$d = 1{,}02150$	$p = 20$:	$d = 1{,}08253$
10	1,03870	25	1,10488.
15	1,06053		

Das spec. Gewicht der wasserfreien Lävulose selbst ergab sich bei derselben Temperatur zu 1,6691. — Das Kupferreductionsvermögen der *Lävulose* wurde unter Befolgung der von Allihn [2]) für die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers vorgeschriebenen Methode untersucht. Es wurden demzufolge 30 ccm Kupferlösung (mit 69,2 g krystallisirten Vitriols im Liter), 30 ccm alkalische Seignettesalzlösung (mit 346 g Tartrat und 250 g Kalihydrat im Liter) und 60 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, 25 ccm der Zuckerlösung, die im Minimum 9,7, im Maximum 250 mg Lävulose enthielten, zugesetzt und die Flüssigkeit zwei Minuten im Kochen erhalten. Die Mengen des aus dem abgeschiedenen Oxydul gewonnenen metallischen Kupfers (y) standen zu der an-

---

[1]) Siehe die betreffende Note, S. 2314. — [2]) JB. f. 1879, 1069; f. 1880, 1015 f.

gewandten Lävulose (x) in dem durch die folgende Gleichung ausgedrückten Verhältnifs: $y = 1{,}91856\,x - 0{,}0007605\,x^2 - 5{,}372$. Hieraus wurde eine Tabelle berechnet, in welcher für 10 bis 250 mg Lävulose, mit Intervallen von je 5 mg, die entsprechenden Kupfermengen angegeben sind; es seien derselben nur die nachstehenden Zahlen entnommen:

Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg
10	13,73	150	265,32
50	88,65	200	347,91
100	178,88	250	426,73.

Das Reductionsvermögen der Lävulose ist danach für alle Concentrationen geringer als das der Dextrose.

E. Jungfleisch und L. Grimbert[1]) stellten für das specifische Drehungsvermögen der aus Invertzucker krystallisirt gewonnenen *Lävulose* in wässeriger Lösung die Gleichung $[\alpha]_D = -[101{,}38^0 - 0{,}56^0 t + 0{,}108^0 (c - 10)]$ auf[2]). Dieselbe gilt für Concentrationen bis zu 40 Proc. und für Temperaturen zwischen 0 und 40°. Lösungen, welche höheren Temperaturen ausgesetzt waren, behalten nach dem Erkalten ein etwas vermindertes Drehungsvermögen; eine solche, welche eine Stunde lang auf 50° erwärmt war, gab derart, bei $c = 9{,}75$ und $t = 12^0$, $[\alpha]_D = -93{,}33^0$ (anstatt des berechneten Werthes 94,63°), eine andere, welche eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt war, bei $c = 4{,}875$ und $t = 13^0$, $[\alpha]_D = -88{,}28^0$ (anstatt 93,55°). Ferner wird das Drehungsvermögen erst einige Zeit nach erfolgter Auflösung constant, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist; vorher zeigt es sich gröfser. So wurde beobachtet, bei $t = 7^0$ und $c = 9{,}75$: nach 35^m — 97,33, nach $1^h\,45^m$ der von da constant bleibende Werth —94,77°; bei $t = 8^0$ und $c = 1{,}779$: nach 10^m — 106,02, nach 20^m — 99,32, nach 45^m — 93,83, nach $1^h\,30^m$, von da constant bleibend, — 92,0°.

---

1) Compt. rend. 107, 390. — 2) Dieselben schreiben $\alpha_D = -101{,}38^0 - 0{,}56\,t + 0{,}108\,(p - 10)$; p bedeutet hier aber den Gehalt in 100 ccm der Lösung.

(Diese Daten sind insofern auffallend, als nicht die Endzahlen, sondern die dem Intervall von etwa 35^{m} entsprechenden Werthe mit den berechneten, — 97,43 und 96,01°, übereinstimmen.) — Dieselben bemerken schliefslich, dafs die Zahlen für reine Lävulose bedeutend von denjenigen abweichen, welche sich aus der Drehung des *Invertzuckers* ergeben, wenn man in diesem ein Gemisch gleicher Theile Glycose und Lävulose voraussetzt. (Dies ist nicht ohne Weiteres plausibel; Differenzen sind allerdings da, man wird dieselben aber kaum erheblich nennen dürfen *C. L.*)

E. Fischer und J. Hirschberger [1]) berichteten über die „*Mannose*". Mit diesem Namen bezeichnen Sie diejenige Glycosenart, $C_6H_{12}O_6$, deren einfaches Phenylhydrazinderivat oder „Phenylhydrazon" [2]), $C_{12}H_{18}N_2O_5$, der Erstere [3]) aus dem Oxydationsproduct des Mannits mit Salpetersäure, neben dem Osazon der Lävulose (Phenylglycosazon), abgeschieden hatte. Das *Mannosephenylhydrazon* wurde in einer Ausbeute von 10 bis 15 Proc. des angewandten Mannits erhalten. Aus kochendem Wasser, von welchem es 80 bis 100 Thle. zur Lösung erforderte, umkrystallisirt, bildete es ganz schwach gelbliche, feine Prismen, deren Schmelzpunkt etwas höher als früher angegeben, und zwar je nach der Art des Erhitzens [4]) zwischen 195 und 200°, gefunden wurde. In absolutem Alkohol und in Aceton war es noch schwieriger löslich als in Wasser, in Aether und in Benzol nur spurenweise. Die Lösung in verdünnter Salzsäure drehte das polarisirte Licht nach links. Als das Mannosephenylhydrazon in 4 Thln. Salzsäure 1,19, unter Kühlung mit einer Mischung von Eis und Salz, aufgelöst wurde, begann schon nach einigen Minuten die Abscheidung von chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin. Um aus der rothen Mutterlauge desselben die abgespaltene Mannose zu gewinnen, wurde zunächst mit Bleicarbonat abgesättigt, das Filtrat mit Barytwasser alkalisch gemacht, durch Ausschütteln mit Aether der Rest des Phenylhydrazins nebst gefärbten Zersetzungsproducten bei Seite geschafft, die wässerige Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, auf

---

[1]) Ber. 1888, 1805. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1363. — [3]) JB. f. 1887, 2240. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1364.

etwa 1/3 Volumen eingedampft, das in Lösung befindliche Baryumchlorid mittelst Silbersulfats entfernt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Ueberschufs des letzteren durch gelindes Erwärmen im Vacuum verjagt und endlich wieder mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum hinterblieb die *Mannose* als schwach gefärbter Syrup, welcher, mit absolutem Alkohol aufgenommen, durch Aether wieder als solcher gefällt wurde. Derselbe zeigte alle Eigenschaften der Glycosen, auch Gährungsfähigkeit mit Bierhefe. Ob er die Lävulinsäure-Reaction giebt, wurde allerdings noch nicht untersucht. In wässeriger Lösung war er rechtsdrehend, doch schwächer als Dextrose. Mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte behandelt, regenerirte er das schwer lösliche Phenylhydrazonderivat. Letzteres lieferte weiter bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 4 Thln. Natriumacetat in 80 Thln. Wasser bei 100 bis 105° das *Phenylmannosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches sich in gelben Nädelchen abschied; aus Alkohol umkrystallisirt, zeigten diese den Schmelzpunkt 210°, hierdurch, sowie durch gröfsere Löslichkeit in Aceton vom Phenylglycosazon sich unterscheidend. Durch Natriumamalgam wurde die Mannose wieder zu *Mannit* reducirt. Was ihre *Constitution* betrifft, so nehmen Fischer und Hirschberger an, dafs sie durch die Formel $CH_2(OH)-CH(OH)-CO-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ auszudrücken sei. — In Anbetracht der Wahrscheinlichkeit, dafs die Mannose auch im Pflanzenreich vorkomme, wurden zunächst *Honig* und *Traubensaft* mittelst Phenylhydrazins auf etwaigen Gehalt an dieser geprüft; das Resultat war jedoch negativ.

Schon vor dem Bekanntwerden dieser Untersuchung hatten indessen R. Gans und B. Tollens[1]) die Gegenwart der *Mannose*, oder, wie Sie zuerst sagten, „*Isomannitose*“ in dem Product der Hydrolyse des *Salepschleims* sehr wahrscheinlich gemacht. Sie konnten aus letzterem nämlich durch die Phenylhydrazin-

---

[1]) Originalmittheilung in des Letzteren kurzem Handbuch der Kohlenhydrate, S. 221. Vgl. auch Ber. 1888, 2150, sowie diesen JB.: Pflanzenchemie, S. 2364.

reaction aufser dem bei 204° schmelzenden Osazon der Dextrose[1]) ein schwer lösliches, fast farbloses, gegen 188° schmelzendes Phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, abscheiden, welches also identisch mit dem *Mannosephenylhydrazon* sein dürfte.

Von L. Wulff[2]) liegen drei Mittheilungen über die Krystallisation des *Rohrzuckers* vor. Den hauptsächlichsten Inhalt derselben bilden Erörterungen über den Einflufs, welchen ein Gehalt an *Raffinose* auf die Krystallform des Zuckers ausübt[3]), und sodann Beobachtungen über eigenthümlich ausgebildete Krystalle des letzteren. Die eine Abart von diesen hatte die für gewöhnlich nur links auftretenden Klinodomen- und Pyramidenflächen an beiden Polen ausgebildet[4]), am rechten aufserdem noch das Klinopinakoïd und das Prisma $\infty P2$. Eine andere Art, der Combination $\infty P \infty$, $+ P \infty$, ∞P, $P \infty$, trug umgekehrt nur eine einzige Klinodomenfläche (links); diese Krystalle zeigen somit einen triklin-hemimorphen Habitus und deuten darauf hin, dafs der Rohrzucker eigentlich als tetartoëdrisch-monoklin aufzufassen ist. (? — Einleuchtender wäre wohl die Annahme gleichzeitiger Hemimorphie und Hemiëdrie *C. L.*)

Bezüglich der Untersuchungen, welche E. Schmidt[5]) in Gemeinschaft mit W. Stromeyer über das *Eisen(hydroxyd)-saccharat* ausgeführt hat, ist das Wesentlichste nach der Dissertation des Letztgenannten bereits mitgetheilt worden[6]).

K. Zulkowski hatte früher[7]) beobachtet, dafs die *Stärke* beim Erhitzen mit *Glycerin* allmählich gelöst und weiterhin, bei 190°, in die wasserlösliche Modification umgewandelt wird. Im Anschlufs an diese Versuche hat Derselbe[8]) nun die Verände-

---

[1]) Dafs der Dextrosecomplex im Salepschleim mittelst der Zuckersäure-Reaction nachweisbar sei, ist schon im JB. f. 1887, 2236 erwähnt. — [2]) Zeitschr. Kryst. 14, 500 [Ausz. aus Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 24 (1887), 917]; Chem. Centr. 1888, 955 (Ausz. aus Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Ind. 25, 226); Zeitschr. Kryst. 14, 552. — [3]) Vgl. Tollens, JB. f. 1885, 1751; v. Lippmann, daselbst, S. 2147; Scheibler, ebendaselbst; Tollens, Rischbiet und Rinne, JB. f. 1886, 1779, 2127 f. — [4]) Vgl. Rammelsberg, Handbuch d. kryst.-phys. Chemie 2, 419. — [5]) Arch. Pharm. [2] 26, 137. — [6]) JB. f. 1887, 2260. — [7]) JB. f. 1880, 1005 f. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1060; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 620 (Ausz. aus Ber. österreich. Ges. zur Förderung d. chem. Ind. 10).

rungen studirt, welche die Stärke beim Erhitzen ihrer Glycerinlösung auf noch höhere Temperaturen erfährt[1]). Die Ergebnisse waren, kurz zusammengefafst, folgende: Bei 200° findet die Bildung von *Erythrodextrin* statt. Bei 210° entsteht zunächst hauptsächlich *Achroodextrin*, welches, ebenso wie das vorige, durch Eingiefsen der Lösung in 99procentigen Alkohol ausgefällt wird und durch geeignete, weitere Behandlung im Zustand hoher Reinheit zu gewinnen ist. Durch fortgesetztes Erhitzen auf 210° bilden sich aber, in immer wachsender Menge, *andere Producte*, welche nicht mehr durch Alkohol ausfällbar sind. Diese werden, nachdem durch letzteren etwa noch vorhandenes Achroodextrin entfernt ist, mit Barythydrat präcipitirt und aus dem in heifsem Wasser gelösten Niederschlage durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Das eine davon wird nur von verdünntem, nicht aber von absolutem Alkohol aufgenommen, ein zweites löst sich auch in absolutem Alkohol, nicht aber in Aetheralkohol, ein drittes endlich selbst in diesem. Das in verdünntem Alkohol lösliche Product zeigt auffallende Aehnlichkeit mit dem Maltodextrin von Herzfeld[2]), sowie Brown und Morris[3]).

Klepatschewsky[4]) empfahl zur Darstellung von *Dextrin*, 200 g Kartoffelstärke mit 100 g Wasser und 2,5 g Salzsäure (sp. G. 1,14) durchzurühren, das Gemisch zwei Tage lang der Austrocknung zu überlassen und dasselbe alsdann zunächst auf die Temperatur des Wasserbades, schliefslich noch anderthalb Stunden auf eine solche von 110° zu erhitzen.

Die beiden Abhandlungen von M. Hönig und St. Schubert über *Lichenin*[5]) und über *Inulin* (sowie *Lävulose*)[6]) sind schon besprochen[7]).

O. Wallach[8]) sprach in einer Notiz über *Irisin* die Vermuthung aus, dafs das von Ekstrand und Johanson[9]) unter dem Namen *Graminin* beschriebene Kohlenhydrat aus Phleum

[1]) Aehnliche Versuche mit dem Inulin haben Hönig und Schubert ausgeführt; vgl. die Notiz auf dieser Seite. — [2]) JB. f. 1879, 837. — [3]) JB. f. 1885, 1757 f. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1606 (Ausz. aus Chemiker-Zeitg. 12). — [5]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 685. — [6]) Daselbst, S. 653. — [7]) JB. f. 1887, 2266 ff. — [8]) Ber. 1888, 396. — [9]) JB. f. 1887, 2268 f.

pratense etc.[1]) mit jenem von Ihm[2]) entdeckten Körper doch wohl identisch sein möchte. Denn, was den Schmelzpunkt des letzteren anbetrifft, so hat Er diesen, entgegen den Angaben der genannten Chemiker — worauf im Referat über Deren Arbeit bereits hingewiesen ist — erst bei 207 bis 209° beobachtet, und ferner ist es Ihm bei erneuten Versuchen auch gelungen, das Irisin durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Alkohol in deutlich doppeltbrechenden Krystallen zu gewinnen. Die noch übrig bleibenden Differenzen dürften nach Seinem Dafürhalten auf verschiedenem Reinheitszustande der Präparate beruhen.

Andererseits fanden A. G. Ekstrand und C. J. Johanson[3]) bei weiteren Untersuchungen über die *inulinartigen Kohlenhydrate der Gramineen*[4]), dafs, Ihrer ersten Annahme entgegen, dasjenige aus den Rhizomen von *Trisetum alpestre*, wenigstens der Hauptmenge nach, mit dem in der früheren Mittheilung als Graminin bezeichneten Körper nicht identisch sei. Es zeigt zwar dieselbe Zusammensetzung, $6\,C_6H_{10}O_5 . H_2O$, und dasselbe chemische Verhalten wie jenes, unterscheidet sich von demselben aber namentlich durch gröfsere Löslichkeit — 100 Thle. der bei 9 bis 10° gesättigten Lösung enthalten 22,80 Thle. Trockensubstanz — und durch geringere optische Activität — $[\alpha]_D$ bei $p = 5$ und $t = 12°$ ergab sich zu $-38,89°$. Es bildet ferner concentrisch gestreifte Sphärokrystalle und hat bei 12° das specifische Gewicht 1,522, während das früher beschriebene Kohlenhydrat in radiär gestreiften Sphärokrystallen auftritt und das specifische Gewicht 1,480 besitzt. Auch in den Schmelzpunkten macht sich eine Differenz bemerkbar: das Trisetum-Kohlenhydrat schmilzt bei 209°, das andere bei 215°[5]). Die neue Verbindung ist auch in den Rhizomen der Gattungen *Avena*, *Festuca*, *Agrostis* und

---

[1]) Vgl. über dasselbe das folgende Referat. — [2]) JB. f. 1886, 1783. (In der Formel des Irisins ist dort statt C_{38} selbstverständlich C_{36} zu lesen.) — [3]) Ber. 1888, 594. — [4]) Vgl. beim vorigen Referat. — [5]) Der Schmelzpunkt desselben ist im vorjährigen Bericht zu „etwa 210°" angegeben, als Mittel der betreffenden Daten für das Kohlenhydrat aus Phleum — 215° — und für dasjenige aus Baldingera — 205°. (Die „schwerer lösliche Modification" des letzteren schmolz bei 208°.)

Calamagrostis beobachtet worden, sowie ferner in den Winterknospen der *Baldingera arundinacea* (in welcher Species demnach beide Verbindungen, und von der einen noch die „schwerer lösliche Modification“ vorkommen); es scheint daher Ekstrand und Johanson zweckmäſsig, auf dieselbe die Bezeichnung *Graminin* zu übertragen und das frühere Graminin, nach seinem Vorkommen in Phleum pratense, in *Phleïn* umzutaufen.

R. W. Bauer[1]) fand, daſs *Pfirsichgummi* bei vierstündigem Kochen mit fünfprocentiger Schwefelsäure — 60 ccm auf 15 g Gummi — einen krystallisirbaren Zucker mit dem specifischen Drehungsvermögen der *Galactose* liefere.

Derselbe[2]) erhielt bei der Hydrolyse von *Pflaumengummi* ebenfalls *Galactose*. Im Gegensatz zum Kirschgummi, welches bekanntlich Arabose giebt[3]), handelt es sich also bei diesen zwei Gummiarten um *Galactinkohlenhydrate*.

Derselbe[4]) gewann aus *Flohsamenschleim*[5]) (von *Plantago Psyllium* oder *Ps. gallicum*) durch vierstündiges Erwärmen mit fünfprocentiger Schwefelsäure eine in kleinen Prismen krystallisirende Zuckerart, welche Er nach optischem Verhalten, Schmelzpunkt — 135 bis 140° — und den Eigenschaften des Phenylosazonderivates — gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 155° — für identisch mit der *Xylose* von Koch[6]) hält. Der Flohsamenschleim würde demnach als ein „*Xylin*“ zu betrachten sein.

W. Hoffmeister[7]) schrieb eine ausführliche Abhandlung über die *Rohfaser* und einige Formen der *Cellulose*. Ein Theil der darin niedergelegten Ergebnisse ist nach einer früheren Veröffentlichung des Autors schon besprochen[8]), und es braucht daher dem betreffenden Bericht jetzt nur noch Weniges hinzugefügt zu werden. Bezüglich der von Demselben eingeführten Modification der Schulze'schen Methode[9]) zur Darstellung und

[1]) Landw. Vers.-Stat. 35, 33. — [2]) Daselbst, S. 215. — [3]) JB. f. 1886, 1770. — [4]) Ann. Chem. 248, 140. — [5]) JB. f. 1884, 1409; vgl. ferner Braconnot, Berzelius' JB. 22, 280; Schmidt, daselbst 25, 564; Kirchner und Tollens, JB. f. 1875, 799 f. — [6]) JB. f. 1886, 1809; vgl. auch Stone und Tollens, diesen JB., S. 2310. — [7]) Landw. Jahrb. 17, 239. — [8]) JB. f. 1886, 2102 f. — [9]) Letztere ist im JB. f. 1857, 491 behandelt; vgl. über dieselbe ferner Henneberg, JB. f. 1868, 761 f.

Bestimmung der Cellulose ist zunächst zu bemerken, dafs die auf 1 Thl. Substanz anzuwendende Menge verdünnter Salzsäure allgemein etwa 6 Thle. betragen soll. Zur quantitativen Darstellung der Cellulose aus *Kiefern-* und *Fichtenholz* fand sich ein anderes Verfahren geeignet, welches im Wesentlichen darin besteht, dafs man durch successives Behandeln mit kalter, concentrirter Salzsäure und Ammoniak zunächst die „inkrustirenden Substanzen“ entfernt — der in Ammoniak lösliche Antheil derselben bedingt die Ligninreactionen mit Phloroglucin und mit Anilin — und aus dem so „aufgeschlossenen“ Rückstande die Cellulose mittelst Kupferoxydammoniak extrahirt. — Die aus dieser Lösung gewonnene Cellulose enthielt erhebliche Mengen der in Natronlauge löslichen Modification, des sogenannten *Holzgummi's* [1]). Mehr oder weniger vollständig löslich in Natronlauge war ferner die Cellulose des *isländischen Mooses*, des *irländischen* oder *Carragheen-Mooses* [2]), diejenige einer nicht näher bestimmten *Bacillenart* und die der *Steinpilze*. Die *Pilzcellulose* ist auch in concentrirter Salzsäure löslich, wird dagegen von Kupferoxydammoniak nur theilweise aufgenommen; man mufs deshalb, entgegen Richter [3]), an der Auffassung derselben als einer besonderen Abart der Cellulose festhalten. Ueberhaupt werden, wie Hoffmeister schliefslich betont, unter dem Begriff der Cellulose eine ganze Reihe vielleicht zum Theil sehr verschieden constituirter Körper zusammengefafst.

C. F. Cross und E. J. Bevan [4]) untersuchten die Einwirkung von Chlor auf *„Ligno-Cellulosen“*, beschrieben indessen vor der Hand nur den dabei angewandten Apparat, von dem eine Abbildung gegeben wurde.

b) Glycoside.

W. Körner [5]) führte eine Untersuchung über das *Syringin* aus. Er stellte dasselbe aus der im Winter und Frühjahr ge-

---

[1]) Vgl. über dasselbe aufser der früher citirten Abhandlung von Thomsen (nicht Thomson) noch Wieler, JB. f. 1885, 1986, sowie Koch, an der im vorigen Referat angegebenen Stelle. — [2]) Haedicke, Bauer und Tollens, JB. f. 1887, 2270. — [3]) JB. f. 1881, 1007. — [4]) Chem. News 58, 215. — [5]) Gazz. chim. ital. 18, 209.

wonnenen Rinde der *Syringa vulgaris* im Wesentlichen nach dem schon von Bernays[1]) ursprünglich angewandten, später von Kromayer[2]) etwas modificirten Verfahren dar. Das Glycosid krystallisirte aus der wässerigen Lösung, welche schwach bitter schmeckte und linksdrehend war, in amiantähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°. In seinen Farbenreactionen, bezüglich welcher die genannten Chemiker schon das Wichtigste angegeben haben, zeigt es eine grofse Uebereinstimmung mit dem Coniferin[3]), und in der That ist es, wie aus den weiteren Untersuchungen hervorging, nichts Anderes als *Methoxylconiferin.* Demgemäfs ist seine Zusammensetzung nicht durch die von Kromayer (l. c.) aufgestellte Formel, sondern durch $C_{17}H_{24}O_9 . H_2O$ auszudrücken. Das bei der Spaltung durch Emulsin neben Glycose entstehende *Syringenin* stellt zweifelsohne den *Methoxylconiferylalkohol*, $C_6H_2[OH, OCH_3, OCH_3, C_3H_4(OH)]$, vor; analysirt konnte es allerdings seiner grofsen Veränderlichkeit wegen noch nicht werden; es ist jedoch krystallisirbar. Besser zugänglich waren die Derivate der dem Glycovanillin[4]) und der Glycovanillinsäure[5]) entsprechenden Oxydationsproducte des Syringins, des *Glycosyringinaldehyds* und der *Glycosyringinsäure.* Ersterer, $C_{15}H_{20}O_9$, wurde durch Behandlung des Glycosids mit Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnter Lösung erhalten; er war in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, aus welchem er in sphärisch gruppirten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 162° anschofs. Er gab ein bei 156° schmelzendes *Phenylhydrazon* und ein *Aldoxim*, beide in langen, farblosen Nadeln krystallisirend. Durch Emulsin oder verdünnte Schwefelsäure wurde er in Glycose und *Syringinaldehyd*, $C_9H_{10}O_4$, gespalten. Dieser, das Analogon des Vanillins, welchem er auch im Geruch glich, setzte sich aus verdünntem Weingeist in kleinen, flächenreichen Krystallen ab und schmolz bei 111,5°. Die Glycosyringinsäure, $C_{15}H_{20}O_{10}$, entstand bei der Oxydation des Syrin-

---

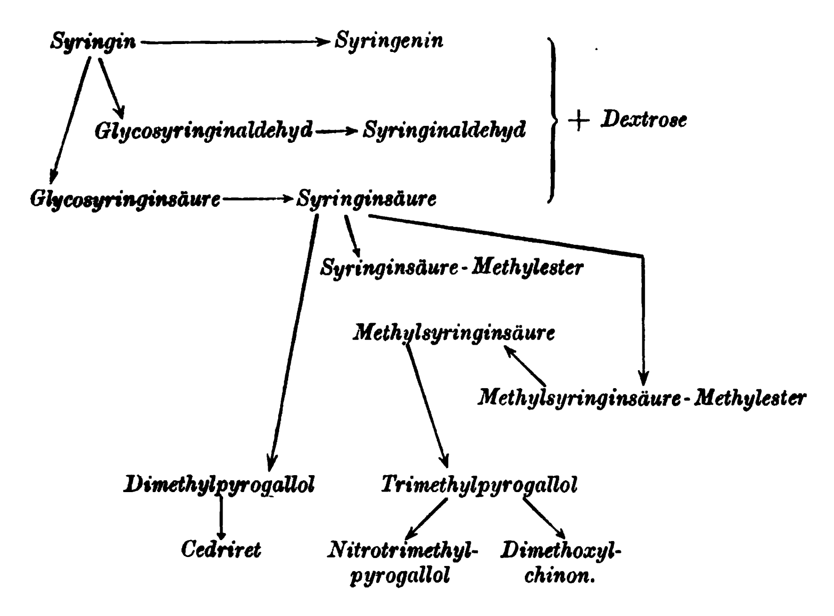
[1]) Berzelius' JB. 22, 460 ff. — [2]) JB. f. 1862, 484 ff. — [3]) Kubel, JB. f. 1866, 675; Tiemann und Haarmann, JB. f. 1874, 889. — [4]) Haarmann und Reimer, JB. f. 1884, 1746; Tiemann, JB. f. 1885, 1308. — [5]) Tiemann und Reimer, JB. f. 1875, 806.

gins mit Kaliumpermanganat; aus dem dabei zunächst resultirenden *Kaliumsalze* in der Kälte abgeschieden und aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bildete sie bei 208° schmelzende Nadeln oder Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser; aus Alkohol setzte sie sich in wasserfreien Wärzchen ab, die aus mikroskopischen Nadeln aufgebaut waren und erst bei 214° sich verflüssigten; sie reagirte stark sauer. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Emulsin wurde sie in Dextrose und *Syringinsäure*, $C_9H_{10}O_5$, zerlegt. Letztere, der Vanillinsäure entsprechend, war in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter, in Alkohol ziemlich löslich, krystallisirte wasserfrei und schmolz bei 202°. Das *neutrale Baryumsalz* bildete quadratische Tafeln mit 3 Mol. Wasser, das sehr schwer lösliche *basische Baryumsalz* nadelige oder prismatische Kryställchen. Der *Syringinsäure-Methyläther*, $C_9H_9O_5(CH_3).H_2O$, schied sich aus Aether in kleinen, stark lichtbrechenden Krystallen ab, aus heifsem Wasser in feinen Nadeln; sein Schmelzpunkt lag bei 83,5°. Beim Behandeln mit Natriummethylat und Jodmethyl lieferte die Säure den *Methylsyringinsäure-Methyläther*, $C_9H_8(CH_3)O_5(CH_3)$, welcher aus der wässerigen Lösung in Nädelchen und Flittern, aus Aether-Alkohol aber in grofsen Prismen und Tafeln krystallisirte, sowie bei 82,5° schmolz. Die hieraus erhaltene *Methylsyringinsäure*, $C_9H_9(CH_3)O_5$, schofs aus heifsem Wasser in atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 168° an. Ihr *Kaliumsalz* bildete zerfliefsliche Nadeln. Bei der Destillation mit Calciumhydroxyd gab die Methylsyringinsäure *Trimethylpyrogallol*[1]), welches bei 44° schmolz und, in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure 1,25 behandelt, ein Gemisch von *Dimethoxylchinon*[1]), schmelzbar bei 250°, und *Mononitrotrimethylpyrogallol*[1]), schmelzbar bei 97,5°, lieferte. Die Syringinsäure selbst ging in analoger Weise durch Kohlensäureabspaltung in ein *Dimethylpyrogallol*[2]) über, aus welchem durch Eisenchlorid *Cedriret*[2]) erzeugt wurde. Sie mufste sich daher entweder von der Gallussäure, oder von der im engeren Sinne so genannten Pyrogallocarbonsäure, für welche Körner die Bezeichnung „*Isogallussäure*“ vor-

---

1) Vgl. Will, diesen JB., S. 1457 f. — 2) Hofmann, JB. f. 1878, 567.

zieht, ableiten. Es zeigte sich, dafs ersteres der Fall ist. Denn die aus letztgenannter Säure durch Methylirung, oder auch durch Oxydation der Trimethyldaphnetinsäure gewonnene *Trimethylisogallussäure*[1]) schmolz bereits bei 101 bis 102°, also bedeutend niedriger als die Methylsyringinsäure, während die aus Gallussäure erhaltene *Trimethylgallussäure*[1]) sich mit jener durchaus identisch erwies. Die Syringinsäure ist demzufolge eine *Dimethylgallussäure*, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach die symmetrische: $C_6H_2[COOH_{[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}, OCH_{3[5]}]$. Dem *Syringin* würde sonach die Structur $C_6H_{11}O_5-O_{[4]}-C_6H_2[C_3H_4(OH)_{[1]}, OCH_{3[3]}, OCH_{3[5]}]$ zukommen. — Zur Verdeutlichung der Beziehungen des letzteren zu seinen Derivaten diene die folgende genetische Uebersicht:



Körner bemerkt noch, dafs in dem nämlichen Verhältnifs, wie das Syringin zum Coniferin, auch das *Fraxin*[2]) zum *Aesculin* zu stehen scheine. Am Eingange Seiner Abhandlung weist Er ferner auf möglicher Weise vorhandene Beziehungen zwischen dem

[1]) Vgl. Will, diesen JB., S. 1460. — [2]) Rochleder, JB. f. 1863, 588.

Syringin, resp. dem Syringenin, und dem von Ihm[1]) schon seit längerer Zeit studirten *Olivil* hin[2]); letzteres ist Seinen neueren Versuchen zufolge als Hydrat nach $C_{25}H_{32}O_{10}$ zusammengesetzt.

T. L. Phipson[3]) fand ein mit dem *Rhinanthin* von Ludwig[4]) identisches Glycosid in *Antirrhinum majus* auf. Aus dem mit kaltem Wasser hergestellten Auszuge der Blätter und Stengel schied es sich, nachdem derselbe mit Bleiacetat gereinigt und auf dem Wasserbade concentrirt war, in farblosen, glänzenden, rhombischen Krystallen ab; es war, wie in Wasser, so auch in Alkohol leicht löslich und von scharf-süfslichem Geschmack. Die Analysen wiesen auf die Formel $C_{64}H_{56}O_{40}$ (= $4\,C_{16}H_{14}O_{10}$) hin. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltete es sich in das als dunkel rothbraunes, amorphes Pulver niederfallende *Rhinanthogen* und „Glycose". Es ähnelt dem Digitalin, doch bleibt seine physiologische Wirkung noch zu untersuchen.

C. Tanret[5]) erhielt bei der Spaltung von *Hesperidin*, in Bestätigung der betreffenden Angaben von Will[6]), sowohl *Glycose*, wie *Rhamnose* (*Isodulcit*), und zwar im Verhältnifs von 2 Mol. der ersteren auf 1 Mol. der letzteren Zuckerart. Die Quantität beider zusammengenommen belief sich auf 50 bis 55 Proc. des angewandten Glycosids, die des *Hesperetins* (Schmelzpunkt 222°) auf etwa ebenso viel. Hieraus leitet sich für das Hesperidin die Formel $C_{50}H_{60}O_{27}$ ab, entsprechend der Gleichung: $C_{50}H_{60}O_{27} + 3\,H_2O = 2\,C_{16}H_{14}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6$. Aus dem *Isohesperidin*[7]) gewann Tanret ganz dieselben Zersetzungsproducte, und in derselben relativen Menge; Er giebt diesem Glycosid die Formel $C_{50}H_{60}O_{27}.5\,H_2O$ (in welcher der Krystallwassergehalt aber offenbar zu niedrig beziffert ist). — Die complicirte Zusammensetzung des Hesperidins und Isohesperidins läfst die Bildung *intermediärer Spaltungsproducte* sehr denkbar erscheinen;

---

[1]) Vgl. JB. f. 1878, 956. — [2]) In der That kann nach Scheidel, JB. f. 1885, 2093, das Olivil zu Vanillin oxydirt werden. — [3]) Chem. News 58, 99. — [4]) JB. f. 1868, 774; f. 1870, 876 f.; vgl. auch: Derselbe und H. Müller, JB. f. 1872, 789 (wo in der verweisenden Note statt 1871 zu lesen ist: 1870). — [5]) Bull. soc. chim. [2] 49, 20. — [6]) JB. f. 1887, 2276. — [7]) JB. f. 1886, 1817.

in der That ist ein solches von Demselben beim Isohesperidin (nur bei diesem?) beobachtet worden. Dasselbe war in Wasser unlöslich und wurde durch verdünnte Schwefelsäure nicht mehr angegriffen; um eine vollständige Zerlegung des Glycosids zu erreichen, mufste deshalb alkoholische Schwefelsäure angewandt werden, wobei dann ein Theil der Rhamnose in *Rhamnoseschwefelsäure* überging. — Diese Abhandlung ergänzend — oder vielmehr im Widerspruch mit derselben! — sprach Tanret[1]) die Ansicht aus, dafs Sein *Isohesperidin* mit dem *Naringin*[2]) identisch sei.

J. Herzig[3]) fand bei der Weiterführung Seiner Untersuchungen über *Quercitrin* und *Quercetin*[4]) Seine frühere Angabe über das Mengenverhältnifs, in welchem letzteres aus ersterem entsteht, entgegen den Einwendungen von Liebermann[5]), durchaus bestätigt; sechs verschieden behandelte Präparate des Glycosids lieferten Ihm 63,51 bis 63,74 Proc. Quercetin. Bei der Zerlegung von *Acetylmethylquercetin* mit Schwefelsäure, nach dem Verfahren des eben genannten Chemikers[6]), erhielt Er ferner 89,20 Proc. *Methylquercetin*, bei analoger Behandlung von *Acetyläthylquercetin* (welches bei 151 bis 153° schmelzende, glänzende Nadeln bildet und, gleich dem Acetylmethylderivat, nicht mehr gelb, sondern weifs gefärbt ist) 90,65 Proc. *Aethylquercetin*. Bei Alkylbestimmungen nach der Methode von Zeisel[7]), welche hier, ebenso wie bei den Phloroglucinäthern[8]), eigenthümlicher Weise nur dann genaue Resultate gab, wenn der Jodwasserstoffsäure 6 bis 8 Vol.-Proc. Essigsäureanhydrid zugefügt waren, fand Herzig im Acetylmethylquercetin 36,05 Proc. Methoxyl, im Acetyläthylquercetin 39,56 Proc. Aethoxyl. — Die vorstehenden Zahlen beweisen nun in ihrer Gesammtheit, dafs die Zweifel, welche Derselbe schon früher in die Richtigkeit der bisher für das Quercetin und dessen Derivate angenommenen Formeln gesetzt hatte, begründet waren. Zunächst folgt aus ihnen, dafs

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 1 f. (Sitzungsprotokoll). — [2]) Vgl. Will, JB. f. 1887, 2274. — [3]) Monatsh. Chem. 9, 537; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 509. — [4]) JB. f. 1884, 1400; f. 1885, 1768; f. 1886, 1788 f. — [5]) JB. f. 1885, 1770. — [6]) Siehe die betreffende Note ebendaselbst. — [7]) JB. f. 1885, 1955. — [8]) Herzig und Zeisel, dieser JB., S. 1461 ff.

die Acetylalkylquercetine auf 1 Acetyl 4 Alkylgruppen enthalten. Des Weiteren ergiebt sich aus dem nach Obigem im Acetylmethyl- resp. Acetyläthylquercetin gefundenen Gehalt von 10,80 resp. 9,35 Proc. am Acetylrest C_2H_2O, unter der Annahme, dafs dieser nur einmal vorkomme, für die erste Verbindung ein Molekulargewicht von 388, für die zweite ein solches von 448. Zieht man von diesen Zahlen die Werthe für $C_2H_2O + 4CH_2$, resp. $C_2H_2O + 4C_2H_4$ ab, so gelangt man für das Quercetin zu dem Molekulargewicht 290 resp. 294, im Mittel also 292. Dafs diese Schlufsfolgerung zu Rechte besteht, d. h. dafs bei der Alkylabspaltung aus den Alkylquercetinen wirklich Quercetin selbst, nicht etwa ein noch am Kohlenstoff alkylirtes Quercetin, zurückbleibt, ist aus der nachfolgenden Abhandlung zu ersehen. Das so gefundene Molekulargewicht dürfte allerdings noch zu verdoppeln sein, weil die Acetylalkylquercetine wahrscheinlich zwei, an eine ursprüngliche Chinongruppe fixirte Acetyle enthalten. Mit demselben ist nun aber die Formel von Liebermann und Hamburger[1]) ebenso wenig vereinbar, wie mit der eingangs erwähnten Zahl für das Verhältnifs von Quercetin zu Quercitrin. Die Aufstellung einer anderen Formel hält indessen Herzig vorläufig noch nicht für angezeigt.

Derselbe[2]) legte sodann auch die Beziehungen zwischen dem *Rhamnetin* und dem *Quercetin* klar. Dafs jenes in dieses übergeführt werden könne, hatte Er[3]) schon kurz mitgetheilt. Zur Auffindung der betreffenden Reaction gelangte Er bei dem näheren Vergleich der aus dem Rhamnetin erhaltenen Alkylirungsproducte mit den entsprechenden Derivaten des Quercetins. Die darüber früher gemachten Angaben[4]) erwiesen sich hierbei als nicht in allen Punkten ganz zutreffend. Das *Acetyläthylrhamnetin* stimmte allerdings in seinem Schmelzpunkt, 155 bis 157°, sehr nahe mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Acetyläthylquercetin überein; das *Aethylrhamnetin* aber, welches aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirte, schmolz schon bei 106 bis 108°, also bei beträchtlich niedrigerer Temperatur als das

[1]) JB. f. 1879, 860. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 548; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 520. — [3]) JB. f. 1886, 1789. — [4]) JB. f. 1885, 1770.

Aethylquercetin. Anders lagen die Verhältnisse bei dem *Methylrhamnetin* und *Acetylmethylrhamnetin*: diese zeigten sich nicht nur in den Schmelzpunkten, 154 bis 155° [nach Liebermann und Hörmann[1]) 156 bis 157°] und 168 bis 169°, sowie den äufseren Eigenschaften, sondern auch in der Zusammensetzung mit dem Methyl- und Acetylmethylquercetin durchaus identisch. Dem entsprechend konnte dann auch das aus Rhamnetin dargestellte Methylderivat durch 12stündiges Kochen mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure in Quercetin übergeführt werden — womit zugleich der Beweis geliefert ist, dafs die Methylgruppen sämmtlich an Sauerstoff gebunden sind[2]). Da nun ferner das (Octo-) Methylquercetin etwa 4, das Rhamnetin etwa 0,8 (nach der unten folgenden Tabelle 0,5) Proc. Kohlenstoff mehr enthält, als das Quercetin, so drängte sich der Schlufs auf, das Rhamnetin als ein schon theilweise methylirtes Quercetin anzusprechen. In der That gelang es, dasselbe auch direct durch Behandlung mit Jodwasserstoff in Quercetin umzuwandeln, welches letztere durch Bereitung des (Deka-)Acetylderivates noch weiter identificirt wurde. Der Methoxylgehalt des Rhamnetins, bei dessen Bestimmung der Jodwasserstoffsäure wieder etwas Essigsäureanhydrid hinzugefügt werden mufste, ergab sich zu 9,84 Proc. Das Molekulargewicht des Quercetins, den obigen Erörterungen gemäfs, = 584 gesetzt, mufs demnach das Rhamnetin ein *Dimethylquercetin*, mit dem Molekulargewicht 612, sein. Hiermit stimmt es auch überein, dafs das *Acetylrhamnetin*, welches neben den beiden Methylgruppen acht Acetyle enthalten und folglich ein Molekulargewicht von 948 besitzen mufs, 6,47 Proc. Methoxyl finden liefs. Bei diesem acetylreichen Körper führte die Zeisel'sche Methode in ihrer ursprünglichen Form ohne Schwierigkeit zum Ziel, und gerade dieser Umstand war es, welcher Herzig auf den Gedanken brachte, da, wo sie versagte, einen Zusatz von Essigsäureanhydrid anzuwenden. — Der Uebersichtlichkeit wegen seien die in diesen beiden Abhandlungen angeführten Verbindungen im Folgenden nochmals kurz aufgezählt:

---

[1]) JB. f. 1878, 927. — [2]) Vgl. die vorstehende Abhandlung.

	Schmelzpunkt	Procentgehalt an	
		C	H
1. *Quercetin*	—	59,4	3,35
2. *Dekaacetylderivat* . .	191 bis 194°	—	—
3. *Dimethylquercetin* = *Rhamnetin* .	—	59,9	3,95
4. *Octoacetylderivat* . .	183 bis 185°	59,0	4,15
5. *Octomethylquercetin* = *Hexamethylrhamnetin* .	154 bis 157°	63,4	5,1
6. *Diacetylderivat* . . .	167 bis 169°	62,7	4,95
7. *Hexaäthyldimethylquercetin* = *Hexaäthylrhamnetin* .	106 bis 108°	65,8	6,15
8. *Diacetylderivat* . . .	155 bis 157°	64,8	6,1
9. *Octoäthylquercetin* . . .	120 bis 122°	66,4	6,25
10. *Diacetylderivat* . .	151 bis 153°	65,6	6,15

Der Kohlenstoffgehalt des Rhamnetins und des Acetylrhamnetins ist von Herzig etwas niedriger gefunden, als von Liebermann und Hörmann (siehe S. 2333). Diese Differenz entspricht also derjenigen, auf welche Ersterer bereits beim Quercetin aufmerksam gemacht hatte[1]).

Eiweifskörper.

W. Michailow[2]) hat die Ergebnisse einer Untersuchung über den *gelatinösen Zustand der Eiweifskörper*[3]) mitgetheilt.

O. Nasse[4]) hat Versuche über das *Aussalzen der Eiweifskörper* und anderer *colloïder Substanzen* angestellt unter Anwendung von schwefelsaurem Ammonium und schwefelsaurem Magnesium gegen Glutin, Hühnereiweifs, Serumeiweifs, Hemialbumose, Pepton, Amidulin und Glycogendextrin. Bei diesem

---

[1]) JB. f. 1885, 1769. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1621. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 2277. — [4]) Pflüger's Arch. Physiol. 41, 504.

Aussalzen kommt nicht nur die wasseranziehende Kraft der Salze, sondern es kommen auch bestimmte Anziehungen der Colloïde zu den Salzen in Betracht.

S. Lewith[1]) hat Versuche über die *Fällbarkeit der Eiweiſsstoffe durch Salze* angestellt, um jene Salzconcentrationen zu ermitteln, bei denen einerseits die Abscheidung beginnt, andererseits beendet ist. Die mit Blutserum angestellten Versuche ergaben, daſs die eiweiſsfällende Wirkung den einzelnen Salzen in sehr verschiedenem Maſse, unabhängig von ihrer Löslichkeit, zukomme. Von den untersuchten Salzen erwiesen sich, selbst wenn bis zur Sättigung bei 20 bis 40° eingetragen wurde, als unwirksam: Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Ammoniumrhodanid, Calciumacetat, Baryumchlorid, Baryumnitrat, Baryumacetat, Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Magnesiumacetat. — Als eiweiſsfällend erwiesen sich: Kaliumchlorid, Kaliumacetat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorat, gewöhnliches Natriumphosphat, Natriumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat. — *Kaliumacetat* und *Ammoniumsulfat*, bis zur Sättigung eingetragen, fällen sowohl *Globulin* als *Albumin* vollständig, Magnesiumsulfat nur Globulin. *Natriumnitrat* und *Natriumacetat* fällen bei erreichter Sättigung das Globulin bis auf ganz geringe Reste aus. *Calciumnitrat* und *Calciumchlorid* bilden sowohl mit Albumin als mit Globulin unlösliche Verbindungen, so daſs aus dem Niederschlage der ursprüngliche Eiweiſskörper nicht wiederzugewinnen ist. Die übrigen angeführten fällenden Salze vermögen nur einen Theil des Globulins abzuscheiden.

F. Hofmeister[2]) hat diese Untersuchungen fortgesetzt und auf eine gröſsere Zahl von Salzen ausgedehnt, indem Er die neutralen Phosphate, Citrate, Tartrate, Chromate, Chlorate, Bromide, Jodide und Dicarbonate der Alkalien und des Ammoniaks, sowie der Magnesia mit einbezog. Er macht auf Regel-

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1888, 408; Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 1. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24, 247.

mäfsigkeiten in der eiweifsfällenden Wirkung der Salze und auf ihre Beziehungen zum physiologischen Verhalten derselben aufmerksam.

P. Schützenberger[1]) will, nachdem Er[2]) die Zerlegung der *Eiweifskörper* durch Hydratation studirt hat, die *Synthese* derselben versuchen, indem Er die Spaltungsproducte bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen auf einander einwirken läfst. Dazu ist aber vor Allem eine Methode zur *künstlichen Darstellung* der *Leuceïne* erforderlich, und diese hat Er bereits gefunden. Er läfst auf die Leucine, wie Glycocoll, Alanin, Aethylenbromid einwirken und erhält die entsprechenden Leuceïne, wie die folgende Gleichung ersichtlich macht: $C_2H_5NO_2 + C_2H_4Br_2 = 2BrH + C_4H_7NO_2$.

Chrapowitzki[3]) hat Versuche über die *Synthese der Eiweifsstoffe in chlorophyllhaltigen Pflanzen* angestellt, aus denen Er den Schlufs zieht, dafs die Chlorophyllkörner als Orte der Synthese nicht nur der Kohlenhydrate, sondern auch der Eiweifskörper zu betrachten sind.

R. Maly[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die *Oxydation* des *Eiweifses* durch Kaliumpermanganat fortgesetzt. Durch Oxydation der Oxyprotsulfonsäure mit Kaliumpermanganat wurde eine vielbasische, sauerstoffreiche Säure, die *Peroxyprotsäure*, erhalten; dieselbe zeigt noch intensive Biuretreaction, enthält Schwefel, die aromatische Gruppe, ferner Kohlenstoff und Stickstoff in ähnlichem Verhältnifs, wie das Eiweifs; durch Spaltung mit kochenden Basen liefert sie zum Theil die Zersetzungsproducte des Eiweifses, zum Theil deren höhere Oxyde. Gefällt wird die Peroxyprotsäure durch Quecksilberoxydsalze und durch Millon'sches Reagens, dagegen wird sie nicht gefällt durch Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure, Gerbsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, Jodjodkalium und Essigsäure; auch fehlt der Peroxyprotsäure die Coagulirbarkeit. Im

---

[1]) Compt. rend. 106, 1407. — [2]) JB. f. 1886, 1795. — [3]) N. Petersb. Acad. Bull. 32, 96. — [4]) Monatsh. Chem. 9, 255; Wien. Akad. Ber. 97, 190. — [5]) JB. f. 1885, 1777.

Mittel wurde bei den Analysen folgende Zusammensetzung gefunden: C = 46,22, H = 6,43, N = 12,3, S = 0,96, O = 34,09 Proc. Dabei fällt der hohe Sauerstoffgehalt und der niedere Schwefelgehalt auf. Eine Erklärung für den letzteren findet man darin, daſs im Eiweiſs zwei Atome Schwefel enthalten sind, von denen das eine bei der intensiven Oxydation herausgelöst wird. Der bei der Oxydation in das Eiweiſsmolekül neu eingetretene Sauerstoff ist in der Peroxyprotsäure offenbar in der Form von Carboxylgruppen enthalten. Durch Einwirkung von Aetzbaryt in der Wärme wird die Peroxyprotsäure gespalten und liefert dann folgende Spaltungsproducte: Ammoniak, Oxalsäure, schweflige Säure, Isoglycerinsäure, Pyrrol (Spur), Glutaminsäure, Leucin, Amidovaleriansäure, Benzoësäure, Ameisensäure.

E. Salkowski[1]) bespricht die *Farbenreactionen des Eiweiſs* und ihre Beziehungen zu den aromatischen Gruppen desselben. Alle bisher dargestellten aromatischen Fäulniſsproducte des Eiweiſs kann man zwanglos in drei Gruppen bringen: I. Phenolgruppe; zu ihr gehören Tyrosin, Oxysäuren, Phenol, Kresol; II. Phenylgruppe, zu welcher Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure gehören; III. Indolgruppe mit dem Indol, Skatol und der Skatolcarbonsäure. Die *Millon'sche Reaction*, welche man nur mit dem nach der ursprünglichen Vorschrift dargestellten Reagens anstellen soll, tritt nur mit Körpern der I. Gruppe ein; auch der Leim giebt schwach die Millon'sche Reaction. Die *Xanthoproteïnreaction* beruht ohne Zweifel auf Bildung von Nitroderivaten; für sie kommt in erster Linie die Phenolgruppe I und die Indolgruppe III in Betracht, gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Grade die Phenylgruppe II; Leim und Leimpepton geben nur minimale Xanthoproteïnreaction. Für das Zustandekommen der *Reaction von Adamkiewicz* kommt nur die Indolgruppe in Betracht; es ist zweifelhaft, ob sich nur die Skatolcarbonsäure, oder auch Indol und Skatol daran betheiligen. An der Reaction mit starker Salzsäure scheint die aromatische Gruppe des Eiweiſs nicht betheiligt zu sein.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 215.

A. Krüger[1]) hat eine Untersuchung über den *Schwefel der Eiweifskörper* ausgeführt. Die Wirkung von wässerigen Laugen auf den Schwefel der Eiweifskörper hat eine scharfe Grenze, so dafs sie zu quantitativen Bestimmungen verwendet werden kann. Man kocht den Eiweifskörper mit Kalilauge nebst etwas Bleiacetat und wägt das abgeschiedene Schwefelblei nach Ueberführung in Bleisulfat. So fand Krüger:

	Gesammt-S	Locker geb. S	Verhältnifs
Hühnereiweifs	1,66	0,44	4 : 1,06
Fibrin	1,20	0,38	3 : 0,95

Manche natürliche Proteïnstoffe, namentlich schwefelarme, enthalten keinen locker gebundenen Schwefel, so Legumin, wahrscheinlich auch Caseïn. Hat man Eiweifs mit Kalilauge bis zur Abspaltung alles locker gebundenen Schwefels behandelt, so ist nur wenig von krystallinischen Zersetzungsproducten gebildet worden, fast Alles besteht aus colloïden, eiweifsartigen Substanzen, von denen sich ein beträchtlicher Theil durch Kochsalz und Säure oder durch Ammonsulfat ausfällen läfst; der andere Theil giebt die Biuretreaction. Es ist möglich, dafs die Verschiedenheit der echten Eiweifsstoffe nur in einem untergeordneten Theile des Moleküls, in einer Seitenkette, ihren Grund hat, die durch Einwirkung von Alkalien zugleich mit dem locker gebundenen Schwefel abgespalten wird, so dafs man aus verschiedenen Eiweifsstoffen gleiche Kernsubstanzen erhalten würde. Die aus Eiweifs und Fibrin entstandenen Körper zeigen übrigens verschiedene Zusammensetzung. — Krüger giebt zum Schlusse noch eine Uebersicht über die verschiedenen Bindungsweisen des Schwefels in *organischen Verbindungen.* Danach würden der Atomgruppe mit dem fest gebundenen Schwefel die Mercaptane, Thioäther und Sulfinverbindungen, der mit dem locker gebundenen Schwefel die Thiosäuren, das *Cysteïn* und die Verbindungen der Form $=C=S$ und $\equiv C-S-S-C\equiv$ an die Seite zu stellen sein.

S. Gabriel[2]) untersuchte die *Veränderungen*, welche die *Eiweifskörper der Lupinen und des Roggens* durch Einwirkung ge-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 794. — [2]) Daselbst, S. 1124.

wöhnlicher und gespannter *Wasserdämpfe* erleiden. Der Eiweifsstickstoff der Lupinen zeigt eine ziemlich regelmäfsige und stetige Abnahme sowohl mit der Zunahme des Druckes als der Wirkungsdauer. Der Einflufs der Zeit ist wesentlich, so dafs durch längeres Erhitzen bei niederem Druck der gleiche oder ein noch gröfserer Effect erzielt wird, als durch kurzes Erhitzen bei hohem Druck. Dem Minus an Eiweifsstickstoff entspricht ein Plus an Peptonstickstoff, wenn der Druck drei Atmosphären nicht überschreitet, anderenfalls entstehen Amidoverbindungen. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 152° ist nur noch die Hälfte des Eiweifses unverändert, die andere Hälfte in Pepton und Amidoverbindungen umgewandelt. Das Roggeneiweifs verhält sich gegen Wasserdämpfe widerstandsfähiger. Beim Dämpfen der *Futtermittel* darf man daher nur so weit gehen, dafs die Zersetzung des Peptons in Amidoverbindungen noch nicht erfolgt.

B. Vitali[1]) theilte einige Beobachtungen über das *Verhalten der Oxalsäure gegen Eiweifssubstanzen* mit und gründete darauf eine Methode zur Abscheidung der Oxalsäure bei toxikologischen Untersuchungen.

Behring[2]) hat das *Verhalten des Sublimats* in *eiweifshaltigen Flüssigkeiten* untersucht, zunächst gegen Mikroorganismen. Alle Mittel, welche Niederschläge aus der Reihe der Quecksilberoxyde in Lösung zu halten vermögen, können auch den durch Sublimat im Blutserum erzeugten Niederschlag lösen, wenn sie nicht an sich eine coagulirende Wirkung haben; andererseits kommen im Blutserum, welches Sublimat durch einen Zusatz von Weinsäure gelöst enthält, alle die Fällungen durch Reagentien zu Stande, welche ein in Wasser gelöstes Quecksilberoxydsalz erleidet.

J. Nikoljukin[3]) hat einen Beitrag zur Lehre von den *Albuminstoffen* geliefert. Die Angabe, dafs *Proteïne* in Lösungen von neutralen Salzen unlöslich sind, hält Er für falsch, denn frisch gefällt lösen sie sich ebenso leicht als vollständig; sie verlieren diese Eigenschaft erst allmählich, und zwar für verschiedene

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 7, 66. — [2]) Chem. Centr. 1888, 287. — [3]) Ber. 1888, 19.

Salze verschieden geschwind. Diese Auflösungen sind rein physikalische Vorgänge, auch das Unlöslichwerden der Proteïne beruht nur auf Aenderungen in dem physikalischen Zustande. — Die *Globuline* hält Nikoljukin für innige Gemenge von Proteïn mit Albumin.

H. Kronecker und N. Popoff[1]) schlieſsen aus Thierversuchen, daſs aus *Magenpeptonen* beim Verweilen im Darm und Magen *Serumalbumin* entsteht. Auch J. Brink und H. Kronecker[2]) haben eine solche Umwandlung des Peptons durch das ausgeschnittene lebende Froschherz einerseits, sowie andererseits durch beginnende Fäulniſs beobachtet.

G. Corin und E. Berard[3]) haben eine Untersuchung des *Hühnereiweiſs* vorgenommen, welche Sie zu folgenden Schlüssen geführt hat: 1. Im Hühnereiweiſs kommen vor: zwei *Globuline*, die bei 57,5 resp. 67° coaguliren, drei *Albumine*, welche bei 72°, 76° und 82° coaguliren, ferner *Peptone*, deren Menge mit dem Alter des Eies zunimmt. 2. Man findet in dem Hühnereiweiſs auch einen Farbstoff. 3. Man hat keine Veranlassung, zwei bestimmte Temperaturen anzunehmen, bei denen sich Opalescenz und eigentliche Coagulation einer eiweiſshaltigen Flüssigkeit zeigt. 4. Die Lösungen der Albumine werden, wenn sie bis zur Opalescenz erwärmt sind, durch Sättigen der Lösung mit Magnesiumsulfat gefällt.

R. H. Chittenden und H. H. Whitehouse[4]) haben einige *Metallverbindungen* des *Albumins* und *Myosins* untersucht. Die Kupferverbindung des Albumins entspricht der Formel $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4 + Cu - H_2$; die Eisenverbindung ist beständiger und nach der Formel $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4 + Fe - H_3$ zusammengesetzt. Verbindungen mit Zink und Quecksilberoxyd waren analog zusammengesetzt, solche mit anderen Metallen besaſsen gröſseren Metallgehalt; auch die Myosinverbindungen zeigten keine entsprechende Zusammensetzung.

J. de Groot[5]) und W. Grüning[6]) polemisiren wegen einer

[1]) Ber. 1888, 62. — [2]) Daselbst. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **15**, 618, 643. — [4]) Chem. Centr. 1888, 587. — [5]) Russ. Zeitschr. Pharm. **27**, **209**. — [6]) Daselbst, S. 273.

von dem Ersteren angegebenen Vorschrift zur Bereitung von *Eisenalbuminat.*

W. Johannsen[1]) hat die Ergebnisse einer Untersuchung über das *Gluten* mitgetheilt, welche sich mit den beiden oft discutirten Fragen beschäftigt, wie der Glutenteig, der sich beim Kneten und Waschen des Weizenmehles mit Wasser bildet, zu Stande kommt und welche Gewebe dabei eine Rolle spielen. Danach ist das Gluten in dem Getreidekorn präformirt enthalten und die Annahme eines Fermentes, welches das Gluten erst erzeugt, vollkommen überflüssig. Nach den mikroskopischen Untersuchungen bildet das Gluten den Hauptbestandtheil des Protoplasma's der stärkeführenden Zellen des Endosperms vom *Weizenkorn.*

R. H. Chittenden und P. R. Bolton[2]) haben die bei der Verdauung des *Eieralbumins* mit Magensaft entstehenden *Albumosen* untersucht; dieselben weichen unter einander etwas mehr ab, als die Albumosen aus Fibrin, doch ist der Unterschied zwischen Eieralbumin und dessen Albumosen geringer, als zwischen Fibrin und seinen Albumosen.

R. Neumeister[3]) hat einige Bemerkungen zur Chemie der *Albumosen* und *Peptone*[4]) veröffentlicht. Die Deuteroalbumosen stehen in ihrem chemischen Verhalten den Peptonen näher, als die primären Albumosen (Prot- und Heteroalbumose). Einige Fällungsmittel der Deuteroalbumosen wirken auf die primären Albumosen nicht, so: Salpetersäure bei Abwesenheit von Salzen, Chlornatrium ohne Zusatz von Säure, verdünnte Kupfersulfatlösung und schwefelsaures Ammon (in gesättigter Lösung). Von den Deuteroalbumosen werden die aus der Heteroalbumose und die unter Umständen aus Antialbumid entstehenden ganz wie die primären Albumosen durch Ammoniumsulfat völlig gefällt, nicht so die aus der Protalbumose hervorgehenden. Dieses Verhalten der *Deuteroalbumosen* ist wichtig für die Reindarstellung des *Amphopeptons*, das aus einer Fibrinverdauung nicht völlig

---

[1]) Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 199. — [2]) Chem. Centr. 1888, 587. — [3]) Zeitschr. Biol. 24, 267. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 1792.

rein zu gewinnen ist, wohl aber durch weitere Hydratation der aus der *Heteroalbumose* hervorgehenden Deuteroalbumose oder aus der Heteroalbumose selbst. Die völlige Trennung des Antipeptons der tryptischen Verdauung von der hierbei entstehenden Antideuteroalbumose bietet keine Schwierigkeit, da letztere durch Ammoniumsulfat vollkommen fällbar ist. Auf diese Grundlagen hin hat Neumeister die Reindarstellung der einzelnen Albumosen begründet, die er beschreibt.

R. Neumeister[1]) hat das *Verhalten der Albumosen* und *Peptone* bei deren Einführung in den Organismus geprüft. Wurden einem Thiere Pepton oder Albumosen in den Darm gebracht, so konnte im Blute dieser Thiere niemals eine Spur derselben nachgewiesen werden, ebenso in der Gesammtlymphe und in der Leber. Durch Versuche, bei welchen Hunden Albumosen in die Venen eingespritzt wurden, ergab sich, dafs eine Hydratation im Sinne der peptischen Verdauung bis zu ihrem Erscheinen im Harn erfolgt. Es werden nämlich die beiden primären Albumosen gröfstentheils oder auch vollständig in ihre Deuteroalbumosen und eingeführte Deuteroalbumosen in die entsprechenden Peptone übergeführt; dagegen erscheinen die Peptone unverändert im Harn. Um die Frage zu beantworten, wo diese Verdauung der Albumosen stattfindet, wurde das Blut zuerst untersucht; dasselbe vermag nicht diese Verdauung zu besorgen, auch in der Leber und in der Niere geht die Verdauung nicht vor sich, Harn vermag gleichfalls die Albumosen nicht zu verdauen. Diese Verdauung im Organismus des Hundes mufs als eine *Pepsin*wirkung in den Nieren betrachtet werden. Beim Kaninchen findet niemals eine Verdauung der in die Blutbahn eingeführten Albumosen statt, dieselben erscheinen vollkommen unverändert im Harn wieder.

R. Palm[2]) hat in einem Aufsatze: Ueber den *chemischen Charakter der Peptone*, sowie über die *Ausscheidung von genuinem Eiweifs aus Peptonen* Seine diesbezüglichen Ansichten entwickelt. Er hält die Peptone für Lösungen von Proteïn in Säuren: Milch-

[1]) Zeitschr. Biol. 24, 272. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 359.

säure, Schwefelsäure, Essigsäure. Durch Neutralisation der Säure und Fällen mit Alkohol wird genuines Eiweifs aus den Peptonen abgeschieden.

L. Liebermann[1]) hat nachgewiesen, dafs das *Nucleïn* der Hefe Metaphosphorsäure enthält und dafs durch Fällen einer Lösung von Hühner*eiweifs* mit Metaphosphorsäure ein Körper erhalten wird, der alle Eigenschaften eines Nucleïns besitzt.

J. Pohl[2]) hat auf Grund obiger Angaben von L. Liebermann *künstliche Eiweifsnucleïne* durch Fällen von Serumeiweifs, sowie von Hemialbumosen mit Metaphosphorsäure dargestellt. Dieselben zeigen die von Liebermann hervorgehobenen Eigenschaften der Nucleïne. Versuche, diese künstlichen Nucleïne mit den Körpern der Harnsäurereihe zu paaren, sind vorläufig nicht von Erfolg begleitet gewesen.

P. Zalocostas[3]) hat das *Spongin* durch Erhitzen mit Barytwasser gespalten; Er erhielt dabei Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure und ein Gemenge stickstoffhaltiger, organischer Körper, in welchem nachgewiesen wurden: Leucin, *Butalanin*, Tyrosin, *Glycalanin* ($C_5H_{12}N_2O_4$) und eine *Hydroproteïnsäure* oder ein *Leuceïnhydrat* ($C_9H_{18}N_2O_5$). Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Spongin}}{C_{40}H_{64}N_{12}O_{17}} + 12\,H_2O = 3\,NH_3 + CO_2 + 0{,}5\,C_2H_2O_4 + 0{,}5\,C_2H_4O_2 + \underset{\text{Amidgemenge.}}{C_{37}H_{76}N_9O_{24}}$$

Das Spongin nähert sich nach diesem Verhalten den Proteïnstoffen und am meisten dem Collagen.

F. Anderlini[4]) hat die Ergebnisse weiterer chemischer Untersuchungen über die *Seide* mitgetheilt. Es wird die Darstellung des wahren *Seidenleims* (*Sericin*) beschrieben; die reine Substanz quillt in kaltem Wasser und löst sich in heifsem Wasser, die Lösung wird durch viele Salze der Schwermetalle gefällt. Durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser verliert die Seidenfaser nach und nach ihre Festigkeit, sie wird gelblich und zer-

---

[1]) Ber. 1888, 598. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 292. — [3]) Compt. rend. 107, 252. — [4]) Chem. Centr. 1888, 795. — [5]) Daselbst 1887, 941.

fällt schliefslich vollständig. Es werden auch Farbreactionen des *Farbstoffes der gelben Kokons* beschrieben, welche durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure hervorgebracht werden.

Th. Weyl[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Seide* geliefert. Er untersuchte die durch Auflösen von Seide in rauchender Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Alkohol erhaltene Substanz, die Er *Sericoïn* nennt; bei diesem Processe wird von der Seide Ammoniak abgespalten. Sericoïn ist optisch inactiv, wird durch Pepsin und Salzsäure nicht gelöst, zeigt die Biuretreaction; mit Fuchsin, wie mit Pikrinsäure färbt sich Sericoïn schwach oder gar nicht. — *Fibroïn* und Sericoïn gehören zu den Albuminoïden. Beim Kochen des Fibroïns mit verdünnter Schwefelsäure wurden als Spaltungsproducte erhalten: Tyrosin und α-Alanin; Leucin konnte nicht aufgefunden werden.

E. Bastow und J. R. Appleyard[2]) haben eine Untersuchung der *Tussahseide* unternommen. Durch Kochen mit Wasser wurden 21,33 Proc. entzogen, wovon der gröfste Theil *Tussahsericin* ist. Alkohol und Aether entzogen etwas Fettsäure und eine braune, halbflüssige Substanz. Der Aschengehalt der rohen Tussahseide betrug 5,34 Proc. Die Analyse des *Tussahfibroïns* ergab C 47,18, H 6,3, N 16,85 Proc. Heifse, zehnprocentige Natronlauge löst Tussahseide viel langsamer auf, als gewöhnliche Seide, ebenso verhalten sich Säuren und Chlorzink. Das Tussahfibroïn ist nach alledem nicht identisch mit gewöhnlichem Fibroïn.

C. Böttinger[3]) hat die Verbindungen von *Leim* mit *Gerbsäure* untersucht. Der in Leimlösung durch Tannin entstehende Niederschlag giebt beim Erwärmen das reichlich mechanisch gebundene Wasser ab, läfst sich leicht waschen und trocknet zu einem spröden, pulverisirbaren Körper, der 34 Proc. Tannin enthält. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° verflüssigt sich die Verbindung unter gleichzeitiger Zersetzung; beim Erhitzen auf 150° entsteht eine dunkel gefärbte Lösung, die beim Abkühlen

---

[1]) Ber. 1888, 1407, 1529. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1207. — [3]) Ann. Chem. 244, 227.

grau wird und einen halbflüssigen Körper abscheidet; die Lösung wird durch Gerbstoff gefällt, wie eine Lösung von Leim, obwohl sie diesen nicht enthält. Der Niederschlag, den *Eichenrindengerbsäure* in Leimlösung erzeugt, enthält 42,7 Proc. Gerbstoff; er zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in drei bestimmt unterscheidbare Producte, welche alle Verbindungen von Eichenrindengerbstoff mit Leim sind, sich aber durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von einander unterscheiden. Sie verhalten sich gegen Brom anders als Leim. — Eichenlohgares *Leder* zeigt die eben beschriebenen Zersetzungen, im trockenen Zustande ergab es im Mittel 9,14 Proc. Stickstoff. Die Verbindungen des Leims mit Gerbstoffen haben gewissermafsen salzartigen Charakter, doch erinnert ihr Verhalten auch an additionelle Verbindungen des Phenylhydrazins.

Pflanzenchemie.

W. Detmer[1]) ist bezüglich der *physiologischen Oxydation im Protoplasma der Pflanzenzelle* der Ansicht, dafs die lebenden *Eiweifs*moleküle eine Dissociation in stickstoffhaltige und stickstofffreie Verbindungen erleiden; erstere können wieder zu Eiweifs regenerirt werden, letztere werden im *nascirenden Zustande* bei Gegenwart von freiem Sauerstoff oxydirt; durch diesen letzteren Umstand wird der eigenthümliche Charakter der physiologischen Oxydation verständlich, welcher in der Leichtverbrennlichkeit gewisser Substanzen im Protoplasma, die aufserhalb desselben schwer oxydirbar sind, zu suchen ist. Nach dieser Auffassung müfste mit der Tödtung der Pflanze die normale Athmung aufhören. Reinke und Brenstein fanden früher, dafs getödtete Pflanzen viel Kohlensäure entwickeln und schlossen daraus, dafs die spontane Oxydation getödteter Pflanzentheile mit derjenigen lebender Organe übereinstimme. Detmer zeigt nun, dafs eine

[1]) Biederm. Centr. 17, 385.

bis zwei Stunden nach dem Tode keine Kohlensäureentwickelung stattfindet und dafs die später auftretende Kohlensäure auf Bacterienthätigkeit oder anderweitige Vorgänge, aber nicht auf normale Athmung zurückzuführen ist.

H. Rodewald[1]) hat quantitative Untersuchungen über die *Wärme- und Kohlensäureabgabe athmender Pflanzentheile* ausgeführt. Als Versuchsobjecte dienten *Aepfel*; es wurde calorimetrisch die gebildete Wärme gemessen und die entwickelte Kohlensäure sowie das verdunstete Wasser bestimmt. Es wurde nur die Sauerstoffathmung berücksichtigt und für die Berechnung angenommen, der Apfel habe nur *Stärke* verathmet. Beim Vergleich der direct gefundenen und der nach der bekannten Verbrennungswärme der Stärke berechneten Wärmemengen zeigen sich erhebliche Abweichungen, welche Rodewald dadurch erklärt, dafs die Wärmeentwickelung nicht proportional der Kohlensäureentwickelung stattfand. Zuerst geht die Stärke in organische Säuren über, die Pflanze nimmt mehr Sauerstoff auf, als sie Kohlensäure abgiebt, dann erfolgt die Oxydation dieser Säuren, die Pflanze giebt jetzt mehr Kohlensäure ab, als sie Sauerstoff aufnimmt. Diese Vorgänge lösen sich übrigens ab und wenn man nach längeren Zeiträumen vergleicht, so nähern sich gemessene und berechnete Wärme einander mehr. Durch diese Untersuchung ist zum ersten Male experimentell bewiesen, dafs die im Athmungsprocesse frei werdende Energie zum gröfsten Theil als Wärme und äufsere Arbeit abgegeben wird.

U. Kreusler[2]) hat frühere[3]) Beobachtungen über die *Kohlensäure-Aufnahme* und *-Ausgabe* (*Assimilation* und *Athmung*) der *Pflanzen* fortgesetzt; das wesentlichste Ergebnifs derselben fafst Er folgendermafsen zusammen: 1. Sämmtliche für den Versuch herangezogenen Objecte (Brombeere, Bohne, Ricinus, Kirschlorbeer) zeigten bei und selbst unterhalb 0° deutliche Aeufserungen des Athmens sowohl, als des Assimilirens, nach Ausgabe resp. Verbrauch an Kohlensäure bemessen. Die erwähnten Functionen

---

[1]) Biederm. Centr. 17, 384. — [2]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 161. — [3]) Daselbst 16 (1887), 711. (In den JB. nicht übergegangen.)

der Pflanze scheinen demnach nicht ausnahmsweise, sondern als Regel noch bei solch niederen Temperaturen sich zu bethätigen. 2. Beispielsweise ergab sich noch unzweideutige Wirkung nach beiderlei Richtung für:

Rubus	bei — 2,4°	Ricinus communis .	bei — 0,6°
Phaseolus vulgaris .	„ — 0,9°	Prunus laurocerasus	„ — 2,2°

ohne dafs mit den betreffenden Temperaturen die unterste Grenze erreicht schien. 3. Bei 0° war durchgehends, bei tieferer Temperatur in der Mehrzahl der Fälle die Assimilation noch von positivem Erfolge begleitet, d. h. die am Lichte verbrauchten Kohlensäurequantitäten überwiegen die bezüglichen Beträge der bei Verdunstung für die nämliche Zeitdauer nachzuweisenden Athmung. Das quantitative Verhältnifs zwischen durch Athmung gelieferter und durch Assimilation verbrauchter Kohlensäure erscheint übrigens am weitesten für gewisse mittlere (je nach dem Objecte wechselnde) Temperaturen und verengt sich von da ab wie mit steigender, so auch mit fallender Wärme. 4. Die assimilatorische Leistung bei 0° war, rücksichtlich eines Vergleichs mit günstigerer Temperatur, gegen Voraussicht erheblich. Sie dürfte z. B. für *Prunus laurocerasus* auf mindestens 8 Proc. des denkbaren Optimums sich veranschlagen lassen. Für die anderen Objecte stellt sich die Ziffer geringer (annähernd vielleicht auf die Hälfte der vorigen), ein Unterschied, der durch die besondere Organisation ausdauernder Blätter sich möglicherweise begründet. 5. Die Athmungsquote für 0° (resp. etwas darunter) bezifferte sich bei *Prun. laurocer.* auf ca. 17 Proc., für *Ricinus* auf reichlich 20 Proc. der bei 20° beobachteten Kohlensäureausscheidung. Bei Rubus stellt sie sich nahezu auf die Hälfte des für 10° nachgewiesenen Athmungsbetrages. 6. Eine schärfere Präcisirung der letzten Grenze der Wirkung erwies sich, in Ansehung einer für schliefslich verschwindend kleine Beträge nicht mehr zulänglichen Methode als unthunlich. Uebrigens läfst sich nach dem Bisherigen ziemlich sicher vermuthen, dafs die Functionen des Athmens und Assimilirens erst mit den Bedingungen jedweder Lebensäufserung (dauernd oder vorübergehend) sistirt werden, d. h. — wofern nicht aus besonderen Gründen schon bei ge-

mäſsigteren Graden nachweislich Schädigung des Organismus eintritt — erst mit dem Gefrieren des Zellsaftes. Nach den Untersuchungen Müller-Thurgau's[1]) setzt die hierfür erforderliche „Ueberkältung" (die bekanntlich keineswegs ein Einfrieren nothwendig bedingt) Temperaturgrade voraus, welche bei einigen der jetzigen Versuche schon offenbar ziemlich nahe, in keinem der als maſsgeblich zu erachtenden Beispiele indessen wohl völlig erreicht wurden.

P. Freda[2]) hat den *Einfluſs des elektrischen Stromes auf chlorophyllfreie Pflanzen* untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die Entwickelung von *Penicillium* scheint weder günstig noch ungünstig von einem schwachen elektrischen Strome beeinfluſst zu werden, oder die Wirkung ist so gering, daſs sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. 2. Ein Strom von solcher Stärke, daſs er im Dunkeln leuchtet, verzögert die Entwickelung des Penicilliums oder hebt sie auch ganz auf, wenn er keine Unterbrechungen erleidet; die Wirkung ist aber nur eine örtliche. 3. Die Wirkung wird gesteigert, wenn man im geschlossenen Raume experimentirt durch das gleichzeitig entwickelte Ozon.

E. Schulze[3]) hat in einem Aufsatze die *Bildungsweise* des *Asparagins* und die *Beziehungen der stickstofffreien Stoffe zum Eiweiſsumsatz in der Pflanze* besprochen unter Berücksichtigung Seiner eigenen Arbeiten und derjenigen anderer Forscher.

G. Bellucci[4]) hat Untersuchungen über die *Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern* ausgeführt.

Dunstan[5]) besprach in einem Vortrage die *Bildung der Alkaloïde in der Pflanze*, wobei Er darauf hinwies, daſs aus *Citronensäure* Verbindungen des *Pyridins*, der Muttersubstanz mancher Alkaloïde, entstehen können.

E. Meusel[6]) hat die *Quellkraft der Rhodanate* untersucht und die *Quellung* als *Ursache fermentartiger Reactionen* erkannt.

---

[1]) Landw. Jahrbücher 15 (1886), 490. — [2]) Staz. sperim. agrar. 14, 39. — [3]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 683. — [4]) Staz. sperim. agrar. 14, 77; Gazz. chim. ital. 18, 77. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 716. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 12, 565.

Lösliche Rhodanate vernichten die Keimkraft der pflanzlichen *Samen*, als Grund dafür ist die specifische Eigenschaft der Rhodanate anzusehen, aufsergewöhnliche Quellung zu veranlassen. Kartoffel*stärke* wird durch 15- bis 20procentige Rhodanatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur verkleistert, *Eiweifs* coagulirt. Die Saccharificirung der Stärke durch Haut, Kleber u. s. w. wird durch Rhodanatlösung begünstigt. Durch theoretische Betrachtungen sucht Meusel nachzuweisen, dafs in den Stärkekörnern, wie in allen colloïden Substanzen aus mehreren Molekülen zusammengesetzte, von einer Wasserhülle umgebene Micellen vorhanden sind. Als Analogon zur Quellung läfst sich die Verdichtung von Gas auf der Oberfläche verschiedener Metalle, z. B. Palladium, auffassen. Die Wasserhüllen zeigen, ebenso wie die Gashüllen, verstärkte Reactionsfähigkeit, wodurch die fermentirenden Wirkungen der thierischen Membranen u. s. w. erklärt werden.

Ueber die Wirkung des *Rebenschnittes* auf den *Weinstock* und die Bedingungen, unter denen er am günstigsten wirkt, haben M. Carluggi[1]), F. Ravizza[2]) und L. Savastano[3]) Aufsätze geliefert.

Bordas[4]) beschreibt eine neue *Weinkrankheit*, welche durch Mikroben verursacht ist und eine rapide Essigbildung zur Folge hat.

E. Schulz[5]) bestätigte eine Behauptung von Sachs und Haberland, dafs die *immergrünen Blätter* während der Ruheperiode als *Reservestoffbehälter* dienen, für die Gymnospermen und die meisten Dicotylen; von Reservestoffen wurden Stärke, fettes Oel und Gerbstoff nachgewiesen. Zwischen Stärke und Gerbstoff scheint ein gewisses Wechselverhältnifs zu bestehen, nur selten finden sich beide in derselben Zelle. Finden sich fettes Oel und Gerbstoff in den Blättern, so pflegen die Oel führenden Zellen keinen Gerbstoff zu enthalten.

A. Fischer[6]) hat durch Untersuchung an 21 verschiedenen

---

[1]) Staz. sperim. agrar. 15, 305. — [2]) Daselbst 14, 275. — [3]) Daselbst 15, 259. — [4]) Compt. rend. 106, 85. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1367. — [6]) Daselbst.

Baumarten nachgewiesen, dafs *Glucose* ein *Reservestoff der Laubhölzer* ist; die Vertheilung derselben in Rinde, Holz und Mark ist eine verschiedene.

Berthelot[1]) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Fixation des Stickstoffs durch die Ackererde* veröffentlicht. Er behandelt in den betreffenden Abhandlungen auch den organischen Kohlenstoff, welcher sich in solcher Erde findet, und einige allgemeine Bedingungen dieser Fixirung.

Th. Schlösing[2]) gelangt durch Seine Untersuchungen über die *Beziehungen des Stickstoffs der Atmosphäre zur Ackererde*[3]) zu dem Resultate, dafs eine Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Ackererde nicht stattfindet.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert[4]) haben die Frage nach der *Quelle des Stickstoffs für die Vegetation* an der Hand der in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern gelieferten Arbeiten, sowie eigener Versuche eingehend erörtert.

E. Bréal[5]) hat Versuche über die *Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs durch Leguminosen, deren Wurzeln Knollen haben*, angestellt. Die Knollen sind reich an Stickstoff, ihr Inhalt kann auf die Wurzeln anderer Leguminosen übertragen werden und erzeugt an diesen dann gleichfalls Knollen. Indem solche Uebertragungen auf Pflanzen, welche in stickstofffreien Nährlösungen gezogen wurden, stattfanden, vermehrten diese Pflanzen ihren Stickstoffgehalt bedeutend.

A. Gautier und R. Drouin[6]) haben Untersuchungen über die *Fixation des Stickstoffs durch den Boden und die Pflanzen* angestellt, welche zu folgenden Schlüssen führen. Der unbebaute Boden entnimmt der Atmosphäre bemerkenswerthe Mengen von Stickstoff unter der Bedingung, dafs er organische Stoffe enthält. Die *Oxyde des Eisens* beschleunigen diesen Vorgang. Der aufgenommene Stickstoff, welche Form er auch ursprünglich hat,

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 13, 5, 15, 74, 78, 93; 14, 473; Compt. rend. **106**, 569, 1049, 1214; **107**, 372; Bull. soc. chim. [2] **50**, 8. — [2]) Compt. rend. **106**, 805, 898, 982, 1123; **107**, 290. — [3]) JB. f. 1887, 2285. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **43**, 108; **44**, 205. — [5]) Compt. rend. **107**, 397. — [6]) Daselbst **106**, 754, 863, 944, 1098, 1174, 1232.

geht in organischen Stickstoff über. Der Ammoniakstickstoff, welcher dem Boden durch Wind, Regen, sowie durch die in seinem Schofse sich abspielenden bacteriellen Zersetzungsprocesse zukommt, nimmt constant ab. Die physikalische Beschaffenheit des Bodens spielt bei der Stickstoffaufnahme eine wichtige Rolle. Die von dem nackten Boden assimilirte Menge von Gesammtstickstoff war für eine bestimmte Fläche zehnmal so grofs, als der von verdünnter Säure aufgenommene Ammoniakstickstoff. Da bestimmbare Salpetersäuremengen fehlen, so mufs man annehmen, dafs der Ammoniakgehalt der Luft nicht ausreicht, um die Stickstoffanhäufung im Boden zu erklären. — Auch die Pflanzen nehmen durch ihre Blattorgane Stickstoff aus der Luft auf. Bei der Fixation des Stickstoffs interveniren gewisse, einzellige Algen, welche in der Ackererde sehr verbreitet sind.

E. Chevreul[1]) erinnert daran, dafs schon 1854 eine Commission die Angabe von G. Ville[2]), dafs der atmosphärische *Stickstoff von den Pflanzen absorbirt* werde, bestätigt hat.

Berthelot und G. André[3]) haben einen Beitrag zur *Bestimmung des Stickstoffs in der Ackererde* geliefert. Um den Schwierigkeiten zu entgehen, welche die salpetersauren Salze bei dieser Bestimmung verursachen, empfehlen Sie, die zu untersuchende Erde durch Waschen mit dem vierfachen Gewichte kalten Wassers zu extrahiren, wodurch die Nitrate entfernt werden, während von den übrigen Stickstoffverbindungen nur Spuren in Lösung gehen. Die gewaschene Erde wird nach dem Trocknen in gewöhnlicher Weise behandelt.

Dieselben[4]) haben mit den gebräuchlichen Methoden in verschiedenen *Ackererden* den *Stickstoffgehalt* bestimmt, um den Grad der Genauigkeit dieser Methoden zu ermitteln.

Th. Schlösing[5]) theilt Sein Verfahren zur *Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs* in der *Ackererde* mit.

B. Frank[6]) erörtert *Ursprung und Schicksal der Salpeter-*

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1460. — [2]) JB. f. 1854, 646. — [3]) Compt. rend. **107**, 207. — [4]) Daselbst, S. 852. — [5]) Daselbst, S. 296. — [6]) Biederm. Centr. **17**, 364.

säure in den Pflanzen. Die Ansicht, dafs in manchen Pflanzen das Ammoniak die Salpetersäure als Nahrung vertrete, sowie die Ansicht von Berthelot und André[1]), dafs die Salpetersäure erst in der Pflanze aus Ammoniak oder freiem Stickstoff entstehe, erklärt Er für falsch. Die Pflanzen enthalten nur dann Salpetersäure, wenn dieselbe den Wurzeln zur Aufnahme geboten wird; weder im Lichte, noch im Dunkeln vermag die Pflanze aus Ammoniak Salpetersäure zu bilden. Die meisten krautartigen Gewächse nehmen während der Vegetationszeit mehr Salpetersäure auf, als sie zum Aufbau neuer Organe brauchen; der Ueberschufs wird als unverändertes Nitrat in geeigneten Organen aufgespeichert und hilft zur Zeit der Fruchtreifung den grofsen Bedarf an stickstoffhaltigem Material decken. Die salpetersäurearmen Pflanzen, bei denen man bisweilen nur in den Saugwurzeln Salpetersäure nachweisen kann, nehmen auch aus dem Boden Nitrate auf, die aber, weil sie assimilirt werden, bald verschwinden; es ist demnach auch unrichtig, dafs die Assimilation der Salpetersäure nur in den Blättern erfolge.

Berthelot[2]) hat durch Versuche gezeigt, dafs *im Boden Nitrate in organische Stickstoffverbindungen* übergehen; dies geschieht durch chemische oder Mikrobeneinflüsse.

Berthelot und G. André[3]) haben die *Absorption von Salzen durch die Pflanzen* untersucht.

R. Lüpke[4]) hat Untersuchungen über die *Bedeutung des Kaliums in der Pflanze* ausgeführt, für welche Er *Phaseolus* multiflorus und Phaseolus vulgaris als Versuchspflanzen wählte. Die Resultate fafst Er folgendermafsen zusammen: Die Pflanzen vegetiren in kalifreier Nährlösung durchaus besser als in reinem Wasser. Weit entfernt, sich so inactiv zu verhalten, wie wenn ihnen nichts als Wasser geboten wäre, bilden sie nicht allein selbständig Stärke in den Assimilationsorganen, sondern auch die Stoffmetamorphose, also die Production der anderen plasti-

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1805. — [2]) Compt. rend. **106**, 638. — [3]) Daselbst, S. 801, 902; Bull. soc. chim. [2] **50**, 26. — [4]) Landw. Jahrbücher **17** (1888), 887.

schen Stoffe, ferner die Zellbildung behufs Schaffung und Vergröfserung der Organe gehen thatsächlich von statten. Die Pflanzen bieten bei ihrer Kaliarmuth Alles auf, um zu leben, suchen allen Functionen ihres Körpers und Phaseolus vulgaris selbst der Bildung von Reproductionsorganen zu genügen. Selbst wenn der den Samen beigegebene Kaligehalt durch Ausschaltung der Kotyledonen auf ein Minimum reducirt wird, erweisen sie sich noch lebensfähig, ja entfalten sogar in Folge frühzeitiger Anpassung an ihre Dürftigkeit eine relativ gröfsere Energie. Freilich stehen sie gegen die unter normalen Verhältnissen wachsenden Pflanzen sehr zurück, insofern ihr Wachsthum und die Production von Organen nur in beschränktem Mafse erfolgt. Aber sie stehen doch in der That allen Functionen vor, in erster Linie der Assimilation, welche die übrigen bedingt. Wenn dagegen Nobbe bei seinen Culturen mit dem Buchweizen in kalifreier Lösung Exemplare erzielte, die im Vergleich mit denen der beiden Species von Phaseolus nur kümmerlich aussahen, so mag dies theilweise in einem ungleich gröfseren Bedürfnifs an Kalium, welches wahrscheinlich zum Charakter des Buchweizens gehört, begründet sein. Die an den Phaseolus-Arten gewonnenen Erfahrungen sprechen weniger für Nobbe's Auffassung über die Bedeutung des Kaliums, als vielmehr für die Vermuthung: das Kalium ist kein für eine einzelne Function der Pflanze allein bestimmter Nährstoff, sondern gehört, wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel u. s. w., zu denjenigen Elementen, von welchen wahrscheinlich zum Aufbau einer jeden Zelle ein gewisses Quantum unentbehrlich ist. Welche nähere Rolle des Kaliums mit dieser Unentbehrlichkeit zusammenhängt, ob es zur Existenz des Plasma's erforderlich ist, ob es gewissen fundamentalen Lebensprocessen des letzteren, wie Kernbildung, Zelltheilung, Membranbildung oder dergleichen dient, das sind noch unbeantwortete Fragen, die durch den directen Versuch schwer zu beantworten sind, weil das Kalium sich aus der Cultur nicht vollständig ausschliefsen läfst und weil wir bis jetzt kein mikrochemisches Reagens auf Kalium besitzen.

Berthelot und André[1]) haben die Resultate Ihrer[2]) Untersuchungen über den *Zustand des Kaliums*, *Schwefels* und *Phosphors in den Pflanzen und der Ackererde* ausführlich veröffentlicht. — Dieselben[3]) haben eine Methode zur *Bestimmung des Kalks* in den Pflanzen und der Ackererde beschrieben. — Dieselben[4]) führten Untersuchungen über die *Rolle des Phosphors und der Phosphorsäure in der Vegetation* aus.

R. Hornberger[5]) hat Beobachtungen über den *Frühjahrssaft* der *Birke* und *Hainbuche* mitgetheilt. Es wurde in dem Safte Lävulose und Dextrose gefunden. Der *Zucker*gehalt der Bäume ist in 4 m Höhe gröfser, als in 1,4 resp. 1,2 m Höhe; er ist während der Nacht gröfser, als während des Tages; der Saft der Birke enthält etwa dreimal so viel Zucker, als derjenige der Hainbuche. Aehnlich verhält es sich mit der *Aepfelsäure*. Der gröfste Theil des Stickstoffs im Safte beider Bäume ist in Form von Amiden und Amidosäuren vorhanden, auch Ammoniak scheint vorhanden zu sein. Der Gehalt des Birkensaftes an Mineralstoffen nimmt mit dem Verlauf der Blutung stetig zu, er ist in der Höhe des Stammes gröfser, als am unteren Theile.

F. Hoppe-Seyler[6]) hat eine ausführliche Arbeit über die *Huminsubstanzen* veröffentlicht, in welcher deren Bildung in den *Pflanzen*, das Verhalten der Cellulose und des Holzgummi's, ferner Zusammensetzung und Eigenschaften der Huminstoffe behandelt werden; in letzterer Hinsicht kommen in Betracht: „Gerbstoffrothe" und Phlobaphene, die Ulmin- und Huminsubstanzen aus Kohlehydraten, aus Phenolen, aus abgestorbenen Pflanzentheilen, aus Furfurol, die Azulmsäure, sowie die Huminsubstanzen aus Torf und Braunkohle. — Eine Vergleichung der Resultate ergiebt, dafs sowohl von den *„Gerbstoffrothen"* als von den Huminstoffen drei Gruppen zu unterscheiden sind. Die Stoffe der ersten Gruppe sind weder in Alkalilauge noch in Alkohol löslich, sie verbinden sich mit Alkali zu schleimigen Massen und gehen beim Schmelzen

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 15, 86, 119, 128; Bull. soc. chim. [2] 50, 12, 19, 24. — [2]) JB. f. 1887, 2289. — [3]) Ann. chim phys. [6] 15, 114. — [4]) Daselbst, S. 133; Compt. rend. 106, 711. — [5]) Ber. 1888, 481. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 66.

mit Aetzkali in Körper der zweiten und dritten Gruppe über. Hierher gehören die *Humine* und *Ulmine* Mulder's. Die Körper der zweiten Gruppe sind selbst in sehr verdünnten Aetzalkalilaugen löslich, in Alkohol unlöslich; hierher gehören ein Theil der Gerbstoffrothe und der *Humin-* und *Ulminsäuren*. Die Körper der dritten Gruppe sind sowohl in alkalischen Laugen, als auch in Alkohol löslich. Hierher gehören die *Phlobaphene* der Rinden und Extracte, ein Theil der Humin- und Ulminsäuren und die braunen Säuren, welche aus den Substanzen der zweiten und dritten Gruppe beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen, die Hoppe-Seyler *Hymatomelansäuren* genannt hat. — So wie die Gerbstoffrothe und Phlobaphene sind auch die Huminsubstanzen verschieden zusammengesetzt je nach den Stoffen, aus denen sie entstanden, nach der Concentration der Lösung und der Stärke der einwirkenden Säure, sowie nach der Temperatur. Wasserabspaltung scheint stets ihre Entstehung aus den Kohlehydraten, wie aus den Gerbstoffen zu veranlassen. — Die stickstoffhaltigen Huminstoffe liefern beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak. Die Hymatomelansäuren verschiedener Abstammung zeigen verschiedene Zusammensetzung. Die Bildung der *Huminsäuren* aus Protocatechusäure, Pyrogallol, Chinon, Brenzcatechin, Indoxyl und vielen anderen aromatischen Substanzen erfolgt unter lebhafter Oxydation und ist somit von der Entstehung der Huminstoffe aus Gerbstoffen und Kohlehydraten durch Einwirkung von Säuren verschieden. Die Huminsubstanzen aus Rohrzucker, Glycuronsäure, Torf, Braunkohle, abgestorbenen Pflanzentheilen, Protocatechusäure und Pyrogallol liefern beim Schmelzen mit Aetzkali: Ameisensäure, Essigsäure, zuweilen geringe Mengen höherer Fettsäuren, Oxalsäure, Protocatechusäure, häufig auch Brenzcatechin. — Für die *Hymatomelansäuren* aus Phlobaphenen und Kohlehydraten können die Formeln $C_{26}H_{22}O_9$ und $C_{26}H_{20}O_9$ gelten, sie würden als Anhydride der Säuren $C_{26}H_{22}O_{10}$ und $C_{26}H_{24}O_{10}$ anzusehen sein. Versuche, aus den Hymatomelansäuren besser definirbare Substanzen zu erhalten, sowie Versuche über die Zugehörigkeit von Farbstoffen des Thierkörpers zu den Huminsubstanzen, endlich Versuche über das Verhalten von

Hämin, Hämatoporphyrin und Oxyhämoglobin gegen schmelzendes Aetzkali sind noch nicht zum Abschlusse gekommen. — Zum Schlusse hebt Hoppe-Seyler noch die Resistenz der Huminstoffe und ihre Bedeutung für die Vegetation hervor, indem sie der lebenden Pflanze Schutz gewähren.

H. Trimble[1]) hat mehrere Handelssorten von *Catechu* und *Gambier* analysirt.

A. de Wèvre[2]) hat die *Localisation des Atropins in der Belladonna* studirt. Er fand das Alkaloïd hauptsächlich in der Epidermis und in dem darunter liegenden Parenchym; alte Wurzeln enthalten weniger Alkaloïd als junge, dasselbe scheint sich mit dem Alter der Pflanze mehr und mehr in der Rinde festzusetzen.

F. Sestini[3]) hat einen Aufsatz veröffentlicht über *einige selten in Pflanzen vorkommende und bisher noch nicht darin gefundene Elemente*, *besonders Beryllium*, *in Rücksicht auf einige cultivirte Pflanzen.* Er führt darin Culturversuche an, bei denen Er den Pflanzen mit der Nährlösung schwefelsaures Beryllium zuführte; dieselben nahmen es auf und Er konnte in der Asche Beryllium nachweisen. Auch in der Asche von Pflanzen, welche auf berylliumhaltigem Boden gewachsen waren, wies Er Beryllium nach.

A. H. Church[4]) hat Untersuchungen über das Vorkommen von *Aluminium* in *Gefäſskryptogamen* ausgeführt. Er fand bedeutende Quantitäten von Aluminiumoxyd in der Asche von *Lycopodium alpinum*, *L. clavatum*, *L. Selago*, *L. cernuum*, dagegen nur wenig in der Asche von *L. Phlegmaria* und *L. billardieri*. *Selaginella* sowie eine Anzahl anderer Gefäſskryptogamen sind frei von Aluminium. In einem Farrenkraut wurde auch eine beträchtliche Menge von Aluminium gefunden. Die Pflanzen enthalten wohl dieses Metall als Phosphat oder an organische Säuren gebunden. Ueber die physiologische Bedeutung des Aluminiums in der Pflanze läſst sich nichts Sicheres aussagen.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 307. — [2]) Chem. Centr. 1888, 665. — [3]) Staz. sperim. agrar. 15, 290. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 121.

R. S. Tjaden Moddermann[1]) hat sich mit der experimentellen Lösung der Frage beschäftigt, ob *Nitrite* normal in *Pflanzen* vorkommen? Er fand diesbezüglich, dafs Wasser, welches aus dem Stengel einer alten Fuchsia stammte (welch letzterer behufs Demonstration des Saftsteigens oben abgeschnitten und mit einer wasserdichten, gläsernen Hülle umgeben war, in der das Wasser sich ansammelte), neben Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Schwefel- und Salzsäure auch *salpetrige Säure* enthielt, während dasjenige Wasser, mit welchem die Pflanze gespeist war, sich frei von Nitriten erwies. Auch die Erde, worin dieselbe gewachsen war, zeigte kaum eine Spur davon. Es scheint daher, dafs, in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Berthelot und André[2]), dagegen in Widerspruch mit denjenigen von Kreusler[3]), Schulze[4]), sowie auch Molisch[5]), nicht nur salpetrigsaures Salz ein normaler Bestandtheil der Pflanze sein, sondern zudem in derselben sogar gebildet werden kann. Dafs das Nitrit nicht erst in dem bereits in dem Behälter befindlichen Wasser (also nach Durchgang durch die Pflanze) entstanden sein konnte, etwa aus Ammoniak, durch Luft, Ozon oder Bacterien, liefs sich durch die Kürze der Zeit erweisen, welche zwischen der Untersuchung und dem Momente des Abnehmens jenes Behälters lag und welche somit hierfür nicht ausgereicht haben würde. Es kann auch, wie Er besonders nachwies, Ammoniak neben Wasserstoffsuperoxyd und beide neben salpetriger Säure in Auflösung vorhanden sein, resp. erkannt werden.

E. Claafsen[6]) hat aus der Rinde und Frucht von *Catalpa bignonioïdes* Wal. einen krystallisirten Bitterstoff dargestellt, den Er *Catalpin* nennt.

E. Schunck[7]) theilt die Resultate fortgesetzter[8]) Untersuchungen über das *Chlorophyll* mit. Wenn *Phyllocyanin* mit Alkalien behandelt wird, so entsteht zunächst ein in stahlblauen

---

[1]) Maandblad voor Naturwetenschappen 1888, Nr. 7; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 34 (Ausz.). — [2]) Berthelot und André, JB. f. 1886, 1805. — [3]) JB. f. 1887, 2287. — [4]) Daselbst, S. 2288. — [5]) Daselbst. — [6]) Am. Chem. J. 10, 328. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 378, 448. — [8]) JB. f. 1887, 2294.

Nadeln krystallisirender Körper, den Schunck *Phyllotaonin* nennt. Wird in eine Auflösung von Chlorophyll in alkoholischer Natronlauge Chlorwasserstoff im Ueberschufs eingeleitet, so scheiden sich purpurfarbene Krystallnadeln aus, welche aus dem Aethyläther des Phyllotaonins zu bestehen scheinen; wird der Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzt, so entsteht eine ähnliche Substanz, welche Schunck als den Methyläther des Phyllotaonins betrachtet. Beide Substanzen liefern durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge Phyllotaonin zurück.

F. Reinitzer[1]) hat im Anschlusse an Seine[2]) Untersuchungen über das Cholesterin der Möhre nun Beiträge zur Kenntnifs des *Cholesterins* aus Gallensteinen veröffentlicht. Die Analyse des Bromacetates führte zu der Formel $C_{27}H_{45}Br_2 . C_2H_3O_2$ und demgemäfs schreibt Er dem Cholesterin die Formel $C_{27}H_{46}O$ zu, mit welcher auch die Resultate älterer Untersuchungen in Einklang zu bringen sind, während andere damit nicht stimmen. Reinitzer kommt zu der Annahme, dafs im thierischen Organismus verschiedene homologe Cholesterine vorkommen, welche bei den bisher ausgeführten Untersuchungen mehr oder weniger rein vorlagen. Reinitzer beschreibt auch die Eigenschaften folgender Derivate ausführlicher: *Cholesterylacetat*, *Bromcholesterylacetat*, *Cholesterylbenzoat*, *Natriumcholesterylat*, *Nitrocholesterin*.

C. J. H. Warden[3]) hat aus in Indien gewachsenen Blättern von *Erythroxylon Coca* die *Cocagerbsäure* dargestellt und untersucht. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 189 bis 191°, wird durch Eisenoxydsalz grün gefärbt, reducirt Silberlösung, fällt Leim nicht, fällt aber essigsaures Blei. Ihre Formel ist $C_{14}H_{18}O_3$. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Cocagerbsäure Protocatechusäure, etwas Buttersäure und Benzoësäure; beim Erhitzen mit Salzsäure wird daraus Zucker oder doch eine reducirende Substanz abgespalten.

C. Pomeranz[4]) hat eine Untersuchung über die Constitution des *Cubebins* ausgeführt. Durch Einwirkung von Chlor-

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 421. — [2]) JB. f. 1887, 2297. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 985. — [4]) Wien. Akad. Ber. 96, 727.

wasserstoff und Jodwasserstoff gelang es nicht, Alkylgruppen abzuspalten, das Cubebin wurde dabei verkohlt. Bei der Oxydation des Cubebins mit übermangansaurem Kalium entsteht Kohlensäure, Oxalsäure und *Piperonylsäure*. Wird Cubebin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so entsteht unter Wasseraustritt ein Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_5$. Aus diesen Ergebnissen zieht Pomeranz folgende Schlüsse: 1. Das Cubebin ist ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin. 2. Dasselbe enthält eine Seitenkette C_3H_5O, welche bei der Oxydation Carboxyl liefert. 3. Diese Seitenkette befindet sich zu den zwei Sauerstoffatomen des Methylenbrenzcatechinrestes in derselben Stellung, wie die Carboxylgruppe der Protocatechusäure zu den zwei Hydroxylgruppen derselben. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung[1]) gelang es, den *Benzoësäureester* des Cubebins darzustellen, womit bewiesen wurde, dafs das letztere ein einwerthiger Alkohol ist. Schliefslich wird folgende Structurformel für dasselbe aufgestellt: $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\,(3,4;\,1)-C_3H_4OH$.

Nach A. Quirini[2]) sind auf dem Querschnitt der Stengel von *Eriodyction glutinosum* schon mit blofsem Auge die Ausscheidungen von *Eriodyctionsäure* sichtbar; die Formel der Säure ist $C_{14}H_{18}O_5$, wahrscheinlich ist sie ein Dibutyrylphloroglucin. Die alkoholische Lösung der Eriodyctionsäure liefert mit Anilin eine smaragdgrüne Verbindung, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

G. Daccomo[3]) hat eine Untersuchung der *Filixsäure* vorgenommen, um die widersprechenden Angaben Luck's[4]) und Grabowski's[5]) zu prüfen. Er giebt nach den Resultaten zahlreicher Analysen der Säure die Formel $C_{14}H_{16}O_5$. Folgende Derivate wurden dargestellt: *Monobenzoylfilixsäure*, *Filixsäure-Aethyläther*, *Filixsäure-Propyläther*, *Filixsäure-Aethylenäther*, *Mono-*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 824; Monatsh. Chem. 9, 323. — [2]) Chem. Centr. 1888, 725. — [3]) Ber. 1888, 2962. — [4]) JB. f. 1851, 558. — [5]) JB. f. 1867, 484.

bromfilixsäure, *Anilidofilixsäure* und *Phenylhydrazinfilixsäure*. Durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 190° wurde die Filixsäure gespalten, wobei Isobuttersäure und ein Körper von der Formel $C_{20}H_{18}O_7$ auftraten; dieser letztere lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure. Bei der Reduction der Filixsäure mit Zinkstaub scheinen 6 Atome Wasserstoff aufgenommen zu werden. Nach allen diesen Ergebnissen ist Daccomo der Ansicht, dafs die *Filixsäure* als *Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons* aufzufassen ist.

E. Luck[1]) hat in einer Bemerkung zu dieser Abhandlung mehrere unrichtige Angaben von Daccomo über Seine Arbeit richtig gestellt und Seine Zweifel über die von Daccomo angenommene Constitution der *Filixsäure* ausgesprochen.

L. Errera[2]) hat in vielen *Pilzen Glycogen* nachgewiesen, dasselbe spielt da dieselbe Rolle, wie die Stärke in den höheren Pflanzen.

E. Laurent[3]) zeigte, dafs auch die *Bierhefe* unter günstigen Bedingungen sich mit *Glycogen* anfüllt; dazu eignen sich nicht Culturen in Nährlösungen, sondern solche auf Nährgelatine; durch Zusatz verschiedener experimentell ermittelter Stoffe wird die Glycogenbildung begünstigt.

J. Hegler[4]) erhielt bei der *Reduction* des *Acetylhämatoxylins* Resorcin, einen festen *Kohlenwasserstoff* von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}$, ein gelbes, zwischen 250 und 260° übergehendes Oel und einen in der Fraction zwischen 100 und 200° enthaltenen flüssigen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$.

P. Cazeneuve und L. Hugounenq[5]) haben Ihre[6]) Untersuchungen über *Homopterocarpin* und *Pterocarpin* fortgesetzt. Das Homopterocarpin wurde durch Erhitzen zerlegt, ferner der Wirkung von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Salpetersäure, Aetzkali, Brom ausgesetzt. Aus den Ergebnissen dieser Reactionen wird der Schlufs gezogen, dafs die frühere

---

[1]) Ber. 1888, 3465. — [2]) Chem. Centr. 1888, 252. — [3]) Daselbst. — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1266. — [5]) Compt. rend. 107, 737. — [6]) JB. f. 1887, 2308.

Formel verdoppelt werden mufs und demnach $C_{24}H_{24}O_6$ zu schreiben ist; die Substanz hat die Natur eines Anhydrids. Auch für das Pterocarpin, welches ein niederes Homologes des Homopterocarpins ist, haben die Ergebnisse der angestellten Reactionen zur Verdoppelung der früheren Formel aufgefordert; die richtige Formel ist $C_{20}H_{16}O_6$.

A. F. W. Schimper[1]) hat die *Bildung von Kalkoxalat in den Laubblättern* studirt. Das Kalkoxalat, welches während des Blattwachsthums entsteht, nennt Er primäres, es bedarf zu seiner Bildung weder des Lichtes noch des Chlorophylls; das secundäre Kalkoxalat, welches sich in ausgewachsenen Blättern anhäuft, entsteht unter dem Einflusse des Lichtes und des Chlorophylls, aber unabhängig von der Assimilation. Das Kalkoxalat ist also nicht als Nebenproduct der Assimilation aufzufassen; seine Beweglichkeit in den Laubblättern ist fast ebenso grofs, wie die der Producte der Assimilation, der Ort seines Vorkommens läfst noch nicht auf den Ort seiner Bildung schliefsen. Die Bedeutung des Kalkoxalates für den Stoffwechsel kann so verschieden sein, wie die Bedingungen zu seiner Bildung; die erstere hängt mit der Bedeutung des Kalkes im Stoffwechsel zusammen. Der Kalk ist für die Leitung der Kohlehydrate nothwendig, entweder wandern diese als Kalkverbindungen oder es ist nur eine kalkhaltige Zellwand für Zucker durchlässig. Ferner dient der Kalk als Vehikel für Stickstoff, Schwefel und Phosphor, welche vorzugsweise als Kalksalze in die Pflanze eintreten und in den grünen Blättern bei Einflufs des Lichtes verarbeitet werden; die nützlichen Producte, wie Amidoverbindungen und Eiweifskörper, wandern aus dem Blatte in den Stamm, die nutzlosen Nebenproducte, wie Kalkoxalat und Kalkcarbonat, bleiben an Ort und Stelle. Das Chlorophyll beeinflufst demnach nicht nur die Assimilation des Kohlenstoffs, sondern auch diejenige des Stickstoffs (wenigstens aus Nitraten), vielleicht auch des Schwefels und Phosphors.

R. Dubois[2]) hat nachgewiesen, dafs die *Entfärbung*, welche

---

[1]) Biederm. Centr. **17**, 386. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 963.

die *Lackmustinctur* in geschlossenen Gefäfsen erleidet, durch einen Mikrococcus, den Er in Nährgelatine gezüchtet hat, herbeigeführt wird.

O. Hesse[1]) hat, veranlafst durch die Arbeit von Kafsner[2]), Seine[3]) Untersuchungen über das *Lactucerin* wieder aufgenommen. Die Formel dieses Körpers ist mehr als zu verdoppeln und zwar in $C_{36}H_{58}O_2(C_2H_3O)_2$. Aus dem Lactucarium erhält man von diesem Ester nur wenig, dagegen hauptsächlich den Monoacetylester. Der Diacetylester wird sowohl durch Schmelzen mit Aetzkali, als durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge einfach verseift, ohne dafs dabei eine weitergehende Zersetzung eintritt. Der Ester läfst sich aus α-Lactucerol und Essigsäureanhydrid leicht darstellen. Hesse beschreibt folgende künstlich dargestellte *Ester* des *α-Lactucerols*: Diacetylester, Monoacetylester, Dipropionylester und Dibenzoylester. Das natürliche Lactucerin besteht nach Hesse's Untersuchungen der Hauptsache nach aus dem Monoacetylester des α-Lactucerols. Ob Kafsner's Lactucerin diese Verbindung war, läfst sich wegen der abweichenden Angaben nicht entscheiden. Das *β-Lactucerol* wurde aus einem Rohlactucerin reichlich und aus den Mutterlaugen von der Reinigung des Lactucerins in geringer Menge erhalten, seine Formel ist auch zu verdoppeln.

C. Pomeranz[4]) hat aus der Wurzel von *Macropiper methysticum* nach bekannten Methoden das *Methysticin* dargestellt und dasselbe untersucht. Es ist stickstofffrei, indifferent, nicht flüchtig, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 131° schmelzen und sich in heifsem Wasser, Aether und Petroläther nur schwer, in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform dagegen leicht auflösen; nach der Elementaranalyse enthält es 65,4 Proc. Kohlenstoff und 5,09 Proc. Wasserstoff. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es vorwiegend Protocatechusäure. Wird Methysticin mit Kalilauge gekocht, so löst es sich auf und aus der mit Aether einige Male ausgeschüttelten Flüssigkeit wird durch Salzsäure ein krystallisirter Körper gefällt, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Piperonylsäure* liefert.

---

[1]) Ann. Chem. 244, 268. — [2]) JB. f. 1887, 2297. — [3]) JB. f. 1878, 956. — [4]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 824; Monatsh. Chem. 9, 863.

W. Windisch[1]) hat das *Vorkommen der Milchsäure* studirt. Er findet, dafs dieselbe sehr verbreitet ist und dafs ihre Entstehung durchaus nicht an die Gegenwart von Organismen gebunden ist. Die Milchsäure erscheint Ihm vielmehr, sowie andere Säuren, als ein Product des pflanzlichen Stoffwechsels. Er wies die Milchsäure in *Gerste*, *Mais* und *Kartoffeln* nach. Der Milchsäuregehalt mancher Stärkesorten kann aus den Kartoffeln herstammen.

T. E. Thorpe und William J. Smith[2]) haben nachgewiesen, dafs das *Morindon*[3]), welches durch Spaltung aus dem *Morindin* erhalten wird, nicht mit dem Alizarin identisch ist, sondern als ein *Trihydroxymethylanthrachinon* aufgefafst werden mufs.

G. Kafsner[4]) hat in einem *Roggenmehle Spuren von Nickel* gefunden und ist der Ansicht, dafs dasselbe aus dem Boden stammt, auf welchem das Getreide gewachsen war.

J. de Rey-Pailhade[5]) hat in der *Hefe* und in verschiedenen thierischen Geweben eine Substanz gefunden, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel, mit dem sie in Contact gebracht wird, in Schwefelwasserstoff umwandelt; Er nennt dieselbe *Philothion.*

Th. Leber[6]) hat aus dem *Staphylococcus aureus* eine krystallisirte giftige Substanz isolirt, die Er *Phlogosin* nennt.

F. Schütt[7]) nennt den durch Wasser aus den Florideen ausziehbaren Farbstoff *Phykoërythrin.* Er stellte denselben aus *Ceramium rubrum* und *Dumontia filiformis* dar und untersuchte die Absorptionserscheinungen der Lösung. Es läfst sich nicht entscheiden, ob das Phykoërythrin bei allen Florideen dasselbe chemische Individuum ist und ob zwischen ihm und dem Florideengrün ein genetischer Zusammenhang besteht.

R. Chodat[8]) hat in der *Polygala amara* einen farblosen, krystallisirten Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ auf-

---

1) Chem. Centr. 1888, 711. — 2) Chem. Soc. J. 53, 171. — 3) JB. f. 1887, 2299. — 4) Chem. Centr. 1888, 1068. — 5) Compt. rend. 106, 1683; 107, 43. — 6) Chem. Centr. 1888, 1275. — 7) Daselbst, S. 448. — 8) Arch. ph. nat. [3] 19, 290; 20, 591.

gefunden, den Er *Polygalit* nennt; derselbe ist rechtsdrehend, reducirt alkalische Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 138°; gegen Fuchsin und schweflige Säure verhält er sich wie die Aldehyde. Chodat gelangt durch Erwägung der Vorgänge in der Pflanze zu der Ansicht, dafs der Polygalit in der Polygala die Rolle der Stärke übernimmt.

E. O. v. Lippmann[1]) hat, um den Einwänden zu begegnen, die von verschiedenen Seiten gegen Seine[2]) Angabe gemacht wurden, dafs im *Rübensaft Raffinose* enthalten sei, Osmosezucker verarbeitet, bei dessen Darstellung kein Alkali in Anwendung kam, und daraus auf verschiedene Weise Raffinose erhalten, so dafs das Vorkommen der letzteren in der Rübe nun nicht mehr bezweifelt werden kann.

E. Schunck[3]) hat den Unterschied zwischen *Rutin* und *Quercitrin*[4]) darin gefunden, dafs bei der Spaltung des Rutins auf 1 Mol. Quercetin 3 Mol. Isodulcit entstehen, während Quercitrin bei der Spaltung auf 1 Mol. Quercetin 2 Mol. Isodulcit liefert.

R. Ganz und B. Tollens[5]) haben den *Quitten-* und *Salepschleim* untersucht. Die aus dem Quittenschleim durch Alkohol gefällte Substanz gab von verschiedenen Darstellungen etwas abweichende Zahlen bei der Elementaranalyse, doch ist es sicher, dafs diese Substanz Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs des Wassers enthält. Die Untersuchung des durch Hydrolyse erhaltenen Productes ergab, dafs dasselbe nennenswerthe Mengen von Dextrose, Lävulose und Galactose nicht enthält, dagegen ist darin Arabinose, Holzzucker oder eine diesen nahestehende Substanz enthalten. — Der Salepschleim ergiebt bei der Hydrolyse weder Galactose noch Arabinose, wohl aber Dextrose und höchst wahrscheinlich Mannose.

L. Olivier[6]) hat durch Versuche gezeigt, dafs der *Schwefel der niederen Organismen der Buregine und Glairine*[7]), ohne vor-

---

[1]) Ber. 1888, 889. — [2]) JB. f. 1885, 1753. — [3]) Chem. Soc. J. **53**, 262. — [4]) JB. f. 1885, 1768, 1770. — [5]) Ann. Chem. **249**, 245. — [6]) Compt. rend. **106**, 1744, 1806. — [7]) JB. f. 1883, 1940

her oxydirt zu werden, in Schwefelwasserstoff und Ammoniumthiocyanat übergeführt wird, möglicherweise entsteht vorübergehend Kohlenoxysulfid.

W. J. Smith[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *schwefelhaltigen Verbindungen der Cruciferen* geliefert. In den Samen von 19 verschiedenen Pflanzen aus der Familie der Cruciferen fand sich neben wenig ungepaarter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge von Aetherschwefelsäure; die Spaltung dieser letzteren durch die in den Samen enthaltenen Fermente verläuft bei den verschiedenen Arten verschieden schnell. Bei der Keimung findet allmählich vollständige Spaltung der Aetherschwefelsäure (wenigstens im Rettigsamen) statt. Alle Cruciferensamen scheinen dasselbe Ferment zu enthalten. Der Fermentgehalt eines Samens reicht nicht nur für die Spaltung der darin enthaltenen Aetherschwefelsäure, sondern für eine gröfsere Menge derselben aus. Die Aetherschwefelsäuren der verschiedenen Samen verhalten sich gegen das Ferment sehr verschieden; während der Keimung verliert dasselbe bis zum sechsten Tage nichts an Wirksamkeit.

Djuntaro Takahashi[2]) hat Beiträge zur *Constitution* des *Scopoletins*[3]) geliefert. Er beschreibt zunächst die Darstellung und Eigenschaften dieses Schillerstoffes, aus dem Er *Acetylscopoletin*, *Benzoylscopoletin* und *Methylscopoletin* durch geeignete Reactionen erhielt. Das Scopoletin verhält sich wie ein Cumarinderivat und unterscheidet sich von den beiden dihydroxylirten Cumarinen *Aesculetin* und *Daphnetin*, als deren Homologes es zu betrachten ist, durch ein Plus von CH_2. Durch die Ergebnisse verschiedener Reactionen gelangt Takahashi zur Aufstellung folgender Structurformel für das Scopoletin:

$$C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OH \\ O\text{———————} \\ CH{=}CH{-}CO \end{cases}.$$

Arnaud[4]) hat aus den Samen von *Strophantus Kombé* das *Strophantin* dargestellt und untersucht. Es ist weifs, krystallisirt in Blättchen, schmeckt sehr bitter und ist in wässeriger

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 419. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1364. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1806. — [4]) Compt. rend. 107, 179.

Lösung rechtsdrehend. Nach der Elementaranalyse kommt ihm die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ zu; es kann deshalb als Homologes des Ouabaïns betrachtet werden (vgl. S. 2378).

W. C. Young[1]) hat *Thonerde* als normalen Bestandtheil des *Weizenmehles*, und zwar in dem Kleber desselben nachgewiesen.

G. Campani und S. Grimaldi[2]) haben in den Samen von *Lupinus albus Vanillin* gefunden.

E. Heckel und F. Schlagdenhauffen[3]) haben aus der Wurzel von *Vernonia nigritiana* ein Glycosid abgeschieden, das Sie *Vernonin* nennen. Dasselbe ist nach der Formel $C_{10}H_{24}O_7$ zusammengesetzt, zerlegt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in Zucker und ein Harz von der Zusammensetzung $C_4H_{10}O_3$, und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich dem Digitalin.

Flückiger[4]) hat eine Notiz über die Darstellung der *Vulpinsäure* und *Pulvinsäure* aus der Flechte *Evernia vulpina* mitgetheilt. — G. Linck[5]) hat die Krystalle der beiden Säuren gemessen.

A. Stutzer[6]) hat Analysen von *Lathyris silvestris* ausgeführt. Diese Pflanze zeichnet sich durch einen hohen Stickstoffgehalt aus und nimmt ihren Stickstoffbedarf entweder direct oder wahrscheinlich indirect aus der atmosphärischen Luft. Es wurden Analysen von Grünfutter und Trockenheu vorgenommen, die Resultate auf Trockensubstanz berechnet. Pflanzen, welche auf einer niemals gedüngten Schutthalde gewachsen waren, ergaben folgende Resultate:

	Trockenheu	Süſsheu
Fett	6,24	6,07
Proteïn	22,31	28,38
Holzfaser	31,43	31,28
Stickstofffreie Extractivstoffe	34,15	27,01
Mineralstoffe (einschlieſslich Sand)	5,87	7,26

---

1) Chem. Centr. 1888, 259. — 2) Ann. chim. farm. [4] 7, 85; Gazz. chim. ital. 17, 545. — 3) Compt. rend. 106, 1446; Chem. Centr. 1888, 1182. — 4) Zeitschr. Kryst. 15, 32. — 5) Daselbst, S. 33. — 6) Biederm. Centr. 17, 192.

	Trockenheu	Süfsheu
Das Rohproteïn enthält Stickstoff . .	3,57	4,54

und besteht aus:

Amiden	3,96	8,60
Verdaulichem Eiweifs	16,85	18,25

Die Mineralstoffe enthielten:

	Trockenheu	Süfsheu
Phosphorsäure	0,532	—
Kalk	1,379	—
Kali	1,917	—

Das Trockenheu von Lathyrus enthält mehr Fett, wesentlich mehr Proteïn, ungefähr ebenso viel Holzfaser und weniger Extractivstoffe, als mittelgutes Wiesenheu und Kleeheu. Der Ertrag von lufttrockenem Lathyrusheu ist recht grofs, wenn man berücksichtigt, dafs die Pflanze in sehr armen, trockenen Böden gut gedeiht, in denen Luzerne und Rothklee ungenügende Erträge geben. Bei Lathyruspflanzen, welche auf Sandboden, der mit Kali und Phosphorsäure gedüngt worden, gewachsen waren, ergab sich ein höherer Gehalt an Proteïn. Zwischen dem Trockenheu von wilden und von cultivirten Pflanzen besteht ein merklicher Unterschied; das letztere enthält weniger Holzfaser und mehr Proteïn. Das Proteïn der cultivirten Pflanzen ist leichter verdaulich, als das der wilden Pflanzen. Sowohl Grünfutter als Trockenheu von Lathyrus wird von den Kühen gern gefressen. Lathyrus silvestris zeigt grofse Widerstandsfähigkeit gegen äufsere Einflüsse, wie Trockenheit, Wärme und Kälte.

O. Kühnemann[1]) hat Beiträge zu den bisherigen Erfahrungen mit der *Cultur von Lathyrus silvestris* geliefert. Danach ist das Gedeihen der Pflanzen auf gutem Boden ein besseres, als auf ganz armem Sandboden. Einer Stickstoffdüngung bedarf diese neue Futterpflanze entschieden nicht.

A. v. Asboth[2]) führte den Nachweis, dafs die *Getreidearten keinen Zucker* enthalten.

Th. Dietrich[3]) hat mehrere Sorten von *indischem Weizen* untersucht.

---

[1]) Biederm. Centr. 17, 469. — [2]) Chem. Centr. 1888, 335. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 35, 309.

A. Pagnoul[1]) hat 70 verschiedene *Weizen*sorten auf ihren Gehalt an Wasser, stickstoffhaltiger Substanz und Phosphorsäure, sowie auf ihr scheinbares und wirkliches specifisches Gewicht (lufthaltiges Korn u. s. w. nach Verdrängung der Luft aus den Poren) untersucht. Die Feuchtigkeit schwankte zwischen 10 bis 16,88 Proc. und war im Mittel 14,1 Proc. Die stickstoffhaltige Substanz, bezogen auf das lufttrockene Korn, betrug 7,87 bis 16,06 Proc., im Mittel 10,43 Proc.; bezogen auf das getrocknete Korn 9,13 bis 17,87 Proc., im Mittel 12,136 Proc. Gehalt an Phosphorsäure: für das lufttrockene Korn 0,448 bis 1,016 Proc., Mittel 0,661 Proc.; für das getrocknete Korn 0,533 bis 1,154 Proc., Mittel 0,769 Proc. 162 bis 404, im Mittel 240 Körner wogen 10 g. Das Gewicht eines Kornes betrug 0,024 bis 0,061 g, im Mittel 0,041 g; das Volumen eines Kornes 18 bis 46, im Mittel 32 cmm. Der Reichthum an Stickstoff und das specifische Gewicht steigen mit einander, aber unregelmäfsig, dasselbe gilt auch für die Phosphorsäure. Eine bestimmte Beziehung zwischen Gröfse der Körner und ihrem Reichthum an Stickstoff besteht nicht, indefs ist die Gesammtheit der Varietäten mit grofsem Korn weniger reich, als die Gesammtheit der kleinkörnigen Varietäten. Der Reichthum an Stickstoff scheint mehr von der Cultur und den meteorologischen Bedingungen, als von der Varietät abzuhängen.

Behrend[2]) hat 89 *Gerstenproben*, welche von Anbauversuchen in Württemberg herrührten, analysirt. Aus den Resultaten geht hervor, dafs die Einflüsse des Bodens, der Cultur, der Vorfrucht u. s. w. auf die Zusammensetzung der Gerste so grofs sind, dafs der Einflufs des Saatgutes allein vollständig verwischt werden kann.

G. Baumert[3]) giebt eine Zusammenstellung aller seit etwa 30 Jahren erschienenen Arbeiten über die *chemischen Bestandtheile des Lupinensamens.*

G. Campani und S. Grimaldi[4]) haben in den Samen von

---

[1]) Biederm. Centr. 17, 767. — [2]) Daselbst, S. 620. — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 433. — [4]) Staz. sperim. agrar. 15, 612; Gazz. chim. ital. 18, 436.

Lupinus albus nachgewiesen: Albumin, Conglutin, ein Dextrin, Citronensäure, Fett, Alkaloïde und Vanillin. Die Asche fanden Sie reich an Mangan und Phosphaten.

H. Leplay[1]) hat Culturversuche mit der *Runkelrübe* angestellt, welche ergaben, dafs die zugeführten und von den Würzelchen absorbirten Dicarbonate des Kaliums, Calciums und des Ammoniaks sich als stickstoffhaltige, organische Substanz, Kaliumnitrat und Salze organischer Säuren in Wurzel und Blättern wiederfinden.

E. O. v. Lippmann[2]) hat in der *Rübenasche Borsäure, Vanadin, Mangan, Kupfer* und *Cäsium* nachgewiesen.

H. Winter[3]) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Bestandtheile des *Zuckerrohrs*. Im reifen Zuckerrohr kommen Lävulose und somit auch Invertzucker nicht vor, in den Blättern findet sich nur Glucose und Saccharose. Die Bleiverbindung der *Glucose* wird durch Kohlensäure zerlegt, jene der *Lävulose* nicht, und dadurch kann man diese beiden trennen; Anwesenheit von Rohrzucker stört dabei nicht. Der Rohrsaft enthält Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Glucinsäure und Apoglucinsäure, Pektin und Metapektin. Während der Fabrikation bildet sich Invertzucker und in Füllmassen beobachtet man zuweilen die Bildung schleimiger Massen, welche *Dextran* enthalten. Der Haupteffect der Scheidung beruht auf der Entstehung eines schweren Niederschlages durch die Verbindung des zugesetzten Kalks mit der Phosphorsäure des Saftes.

R. W. Emerson Mac Ivor[4]) hat auf dem Felde in Australien gebaute *Zwiebeln* untersucht. Er fand: Wasser 894,8 pro Mille, verbrennliche Substanz 101 pro Mille, Asche 4,2 pro Mille. Der Stickstoffgehalt beträgt 2,37 pro Mille.

Ch. L. Parsons[5]) hat verschiedene Sorten von *Orangen*, welche in Amerika wachsen, in Bezug auf ihren Nährwerth analysirt.

Johannsen[6]) fand bezüglich der *Localisation des Amygdalins und Emulsins in den Mandeln*, dafs die Hüllen der Samen

---

[1]) Compt. rend. 106, 1020. — [2]) Ber. 1888, 3492. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1316. — [4]) Chem. News 57, 95. — [5]) Am. Chem. J. 10, 487. — [6]) Chem. Centr. 1888, 664.

weder Emulsin noch Amygdalin enthalten, letzteres ist in den Axentheilen und Gefäfsbündeln der Kotyledonen vorhanden, während das Amygdalin im Parenchym der bitteren Mandeln vorkommt.

N. Passerini[1]) hat den *Oelgehalt* der gebräuchlichsten Variëtäten der *Florentiner Oliven* bestimmt.

R. Chodat und P. Chuit[2]) haben eine Studie über die *Kolanufs*[3]) veröffentlicht. In derselben besprechen Sie zuerst das Vorkommen in Afrika, die Bedeutung für die Ernährung der dortigen Bevölkerung, die botanische Abstammung, die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung und die chemische Analyse, welche Sie ausführten; für die letztere wurden Kolanüsse von Binuë und von Camerun verwendet. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Binuë	Camerun
Wasser	11,59	12,19 Proc.
Caffeïn und Theobromin	1,69	2,34 „
Gesammtstickstoff	2,10	— „
Eiweifskörper	10,12	— „
Fett	0,17	0,20 „
Cellulose	8,67	15,14 „
Stärke	46,73	— „
Asche	3,31	2,93 „

Die Asche enthält:

SiO_2	1,07 Proc.	Mn_2O_3	1,29 Proc.
CO_2	8,75 „	MgO	8,54 „
Cl	1,30 „	SO_3	8,50 „
Fe_2O_3	1,38 „	K_2O	54,96 „
P_2O_5	14,62 „		

von Calcium enthält die Asche nur Spuren.

B. H. Paul und A. J. Cownley[4]) haben sich vergebens bemüht, aus *Himalayathee Theobromin* zu erhalten, dagegen erhielten Sie eine kleine Quantität eines vom Theïn verschiedenen *Alkaloïds*.

M. Fesca[5]) hat eine ausführliche Abhandlung über Cultur, Behandlung und Zusammensetzung *japanischer Tabake* veröffentlicht, an deren Schlusse die zur Beurtheilung des Tabaks wich-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. 15, 153. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 19, 497. — [3]) Vgl. JB. f. 1884, 1460. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 24. [5]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 329; Chem. Centr. 1888, 1121.

tigen Momente zusammengestellt sind, welche sich aus dessen Untersuchungen folgern lassen.

R. Kayser[1]) hat durch eine eingehende Untersuchung festgestellt, dafs die *wirksamen Bestandtheile des Pfeffers* Piperin, ätherisches Pfefferöl und Pfefferdicköl sind. Das *Piperin* ist der alleinige Träger des scharfen Pfeffergeschmacks. Die Lösung des Piperins in ätherischem Pfefferöl oder Dicköl bildet, auf die Zunge gebracht, mit der Mundfeuchtigkeit eine Emulsion, in welcher der scharfe Geschmack des Piperins wegen der aufserordentlich feinen Vertheilung zur Geltung kommt. Nach der mikroskopischen Beobachtung ist das Piperin im Pfefferkorn gelöst vorhanden, nur selten kommen darin Piperinkrystalle vor.

F. Sestini[2]) hat von *Dipsacus fullonum* die Frucht, welche in den Tuchfabriken gebraucht wird, untersucht; Er fand:

Wasser	Fett	Stickstoffsubstanz	Cellulose	Kohlehydrate	Mineralstoffe
12,387	0,929	1,925	29,701	50,859	4,199 Proc.

Die Aschenanalyse ergab:

K_2O	32,220 Proc.	Fe_2O_3	1,325 Proc.
Na_2O	6,674 „	P_2O_5	4,646 „
CaO	39,116 „	SO_3	6,674 „
MgO	5,080 „	SiO_2	1,988 „

und Spuren von Chlor.

D. Hooper[3]) hat die Blätter von *Adhatoda vasica* analysirt. Er fand darin: ein flüchtiges Oel, ein krystallinisches Alkaloïd, *Vasicin* genannt, *Adhatodasäure*, Fett, Harz, Gummi, Zucker und Farbstoff.

J. Kennedy[4]) hat die in Texas wachsende Pflanze *Astragalus molissimus*, von den Eingeborenen *Loco* genannt, untersucht. Dieselbe enthält eine geringe Menge ätherisches Oel, Gerbsäure, Gummi, Farbstoff, Mineralsalze und eine flüchtige, organische Säure, welche Fehling'sche Lösung reducirt.

J. Shimoyama[5]) hat einen Beitrag zur chemischen Kennt-

[1]) Chem. Centr. 1888, 261. — [2]) Staz. sperim. agrar. 14, 357. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 841. — [4]) Daselbst 19, 126. — [5]) Arch. Pharm. [3] 26, 403.

nifs der *Bukublätter* geliefert, indem Er das darin enthaltene *Diosphenol*[1]) näher studirte; Er fand seine Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit Spica[1]) $C_{10}H_{16}O_2$. Es wurden folgende Derivate des Diosphenols dargestellt: Natriumdiosphenol, Methyldiosphenol, Aethyldiosphenol, Acetyldiosphenol, die Sulfonsäure. Die Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf Diosphenol gab kein günstiges Resultat. Durch Einwirkung von weingeistiger Kalilauge auf das Diosphenol liefs sich eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3 . H_2O$ erhalten, für welche der Name *Diolsäure* gewählt wurde. Schmelzendes Aetzkali erzeugte aus dem Diosphenol eine Säure von der Zusammensetzung der Diolsäure, aber ihr Schmelzpunkt lag niedriger. Durch Reduction des Diosphenols in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam wurde der *Diolalkohol*, $C_{10}H_{18}O_2$, erhalten, als dessen *Aldehyd* das Diosphenol zu betrachten ist, das mit Natriumdisulfit eine krystallisirte Verbindung liefert. Brom erzeugte aus Diosphenol ein Derivat der Formel $C_{10}H_{14}Br_2O_2$; Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowie Einwirkung von Phosphorpentachlorid erzeugten aus dem Diosphenol keine für die weitere Untersuchung geeigneten Körper.

H. F. Meier und J. L. Webber[2]) haben in der Rinde von *Cascara sagrada* aufser den bereits bekannten Bestandtheilen noch ein Ferment, Glucose und Spuren von Ammoniak aufgefunden.

W. Elborne[3]) hat die Samen von *Cassia Tora* untersucht. Er fand darin Fett, Emodin, welches in Form eines Glycosides vorhanden ist, und Eiweifs.

F. Ransom[4]) hat in der Wurzel von *Cephaëlis tomentosa* eine geringe Quantität eines Alkaloïds nachgewiesen, welches wahrscheinlich *Emetin* ist.

L. Schäfer[5]) hat einige *Chinarinden* aus den Plantagen im Gebiete des Mapiriflusses in *Bolivien* auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht.

---

1) JB. f. 1885, 1822. — 2) Pharm. J. Trans. [3] 18, 804. — 3) Daselbst, S. 242. — 4) Daselbst 19, 259. — 5) Arch. Pharm. [3] 26, 303.

P. N. Arata und F. Canzoneri[1]) haben die Rinde der sogenannten *China morada* (*Pogonopus febrifugus* Benth-Hook) untersucht. Sie fanden darin eine fluorescirende Substanz, welche Sie *Moradin* nennen, und ein festes Alkaloïd, das *Moradeïn*. Das Moradin ist krystallinisch, schmilzt bei 201 bis 202°, fluorescirt schön blau und ist nach der Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht aus dem Moradin ein dem Pyrogallol ähnlicher Körper, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure Benzochinon. Das Moradin gehört zu den Oxyhydrochinonen; es liefert als Spaltproducte: Di- oder Trioxybenzoësäure, ein höheres Phenol (vielleicht Oxyhydrochinon) und Benzochinon.

C. J. H. Warden[2]) hat eine Untersuchung von *Cocablättern*, welche aus *Indien* stammten, vorgenommen.

Schlagdenhauffen und Reeb[3]) haben in den Samen von *Coronilla scorpioïdes* einen krystallisirten Riechstoff und ein bitter schmeckendes Glycosid gefunden. Dieselben Substanzen kommen auch in folgenden Coronillaarten vor: *C. varia*, *glauca*, *juncea*, *pentaphylla*. Die alkoholischen Extracte aus denselben wirken sehr giftig.

J. L. Fischer[4]) hat die *Grindelia robusta* analysirt. Er fand: Feuchtigkeit 11,08 Proc., Petrolätherextract (fettes Oel, Chlorophyll) 8,5 Proc., Aetherextract (Oleoresin, Chlorophyll, *Robustasäure*, *Grindelin*) 10,05 Proc., Alkoholextract (Robustasäure, Grindelin, Oleoresin, Chlorophyll, Extractivstoffe) 6 Proc., Wasserextract (Extractivstoffe, Pectin, Zucker, Grindelin, Robustasäure) 13,05 Proc., Extractivstoffe, in verdünnter Säure löslich, und Salze 2,02 Proc., Cellulose 47 Proc.

B. Berthold[5]) hat Mittheilungen gemacht über *Gymnema sylvestre*, eine Pflanze, welche die Geschmacksqualitäten des Süfsen und Bitteren vernichtet. Die Blätter besitzen beim Kauen einen anfangs bitterlich adstringirenden, später schwach sauren Geschmack. Unmittelbar nach dem Kauen ist der Geschmack für Süfs und Bitter verloren gegangen; Zucker macht denselben

[1]) Gazz. chim. ital. 18, 409. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 1010, 1027; Chem. News 58, 249, 260, 273. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1277. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 47. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1071.

Eindruck wie Sand, Chininsulfat wie Kalk; schon nach einer bis zwei Stunden stellt sich die normale Geschmacksempfindung wieder her. Bei der chemischen Untersuchung wurde ein harzartiger Körper und eine der Chrysophansäure nahe stehende Säure, die *Gymneminsäure* erhalten, welche letztere die geschmackslähmenden Eigenschaften besitzen soll.

C. J. H. Warden[1]) hat in der Frucht von *Embelia Ribes* eine Säure gefunden, die Er *Embeliasäure* nennt, dieselbe ist nach der Formel $C_9H_{14}O_2$ zusammengesetzt, schmilzt bei 139,5° und giebt mit verschiedenen Metallsalzen gefärbte Niederschläge.

L. v. Itallie[2]) hat nachgewiesen, dafs die *Enzianwurzeln* keine Gerbsäure enthalten.

H. Block[3]) hat die Resultate einer Arbeit über die Bestandtheile der *Epheupflanze* (*Hedera helix*) mitgetheilt. Aus der Epheufrucht wurden dargestellt: sogenannte *Hederasäure*[4]), ein indifferenter Körper von der Formel $C_{16}H_{26}O_4$, *Hederagerbsäure*, Fett und Cholesterin. Das Fruchtfleisch liefert einen Farbstoff, dessen Reactionen und spectroskopisches Verhalten untersucht wurden. Aus den Blättern erhielt Block das *Hederaglycosid*; dieses ist nach der Formel $C_{32}H_{52}O_{10} . 2H_2O$ zusammengesetzt und wird gespalten nach der Gleichung: $C_{32}H_{52}O_{10} . 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{40}O_4 + 2H_2O$. Von organischen Säuren wurden in der Epheupflanze Oxalsäure und Aepfelsäure nachgewiesen; endlich wurden die Aschenbestandtheile quantitativ bestimmt.

G. Mariani[5]) hat *Equisetum telmateja* und *E. arvense* analysirt und folgende Resultate erhalten:

	E. telmateja	E. arvense	
Wasser	78,033	73,079	Proc.
Aetherextract	0,821	0,775	"
Proteïnstoffe	1,324	2,636	"
Stickstoffhaltige Substanz (nicht Eiweifs)	1,390	,1,301	"
Cellulose	5,929	6,827	"
Mineralstoffe	4,383	2,697	"
Nicht stickstoffhaltige Extractivstoffe	8,120	12,685	"

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 601; 19, 305. — [2]) Arch. Pharm. [3] 26, 311; Chem. Centr. 1888, 297. — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 953. — [4]) JB. f. 1878, 960. — [5]) Staz. sperim. agrar. 14, 355.

Die Reinasche ergab:

	E. telmateja	E. arvense
K_2O	9,262	4,259
Na_2O	1,412	7,716
CaO	13,501	19,802
MgO	2,197	6,898
Al_2O_3	0,963	—
Fe_2O_3	23,391	37,345
P_2O_5	1,256	2,870
SO_3	8,948	6,780
Cl	6,122	5,493
SiO_2	31,083	6,188

B. Power und N. C. Werbke[1]) haben die *Blätter* von *Gaultheria procumbens* untersucht; Sie erhielten durch Destillation aus den lufttrockenen Blättern 2 Proc. *Wintergrünöl*, welches aufser Methylsalicylat eine geringe Menge eines Terpens enthält und wesentlich dadurch, sowie durch sein specifisches Gewicht vom *ätherischen Oel* der *Betula lenta* verschieden ist. In den Blättern wurde noch Gummi, ein Körper, der sich wie Arbutin verhält, Tannin und ein dem Quercitrin ähnlicher Körper gefunden. Eine Untersuchung auf Andromedotoxin ergab ein negatives Resultat.

N. A. Schiwopisszeff[2]) hat Beiträge zur Kenntnifs der Wurzel von *Hydrastis Canadensis* geliefert. Er hat eine genaue pharmakognostische Untersuchung ausgeführt, die Ergebnisse der bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen zusammengestellt und die Erfahrungen über die therapeutische Anwendung mitgetheilt.

W. Elborne[3]) hat in den Samen von *Eugenia Jambolana*, gewöhnlich *Jambul* genannt, aufser Spuren eines ätherischen Oeles, Harz, Fett, Gallussäure, Eiweifs und Farbstoff gefunden.

G. Spica[4]) hat eine chemische Studie über die wirksamen Stoffe des *Abrus precatorius*[5]) (*Jequirity*) veröffentlicht. Aus dem mit Wasser bereiteten Auszug der Samen fällt Alkohol das wirk-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 349. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 97, 113, 129, 145. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 921. — [4]) Chem. Centr. 1888, 929. — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 1818.

same Princip. Durch Extraction der Samen mit Alkohol wurde ein *Glycosid* erhalten, welches nicht auf die Conjunctiva wirkt, aber Tetanus erzeugt. Wenn man die mit Alkohol erschöpften Samen mit Wasser auszieht und diesen Auszug mit Alkohol fällt, so resultirt ein Körper vom Aussehen des Abrins, der aber auf die Conjunctiva nicht wirkt. Die Samenhülsen enthalten einen rothen Farbstoff.

H. Kunz[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Bestandtheile von *Acorus Calamus* geliefert. Er fand darin Cholin und ist der Meinung, dafs das durch Destillation des Kalmus von Thoms[2]) gewonnene Methylamin ein Gemenge von Ammoniak und Trimethylamin war, welches letztere aus der Zersetzung des Cholins hervorging.

H. Thoms[3]) hat in Folge der Kritik von Geuther[4]) über Seine[5]) frühere Arbeit weitere Mittheilungen über die *Bestandtheile der Kalmuswurzel* veröffentlicht. Nach einer neuerdings mit besonderer Sorgfalt vorgenommenen Untersuchung der Kalmuswurzel sind aus derselben abgeschieden worden: *Kalmusgerbsäure*, welche sich der Chinagerbsäure ähnlich verhält, Dextrose, Pflanzenschleim, Dextrin, Weinsäure und der Bitterstoff *Acorin*, welcher stickstofffrei ist und neutrale Reaction zeigt. Dieses Acorin wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, wobei ein ätherisches Oel, eine Harzsäure und ein Fehling'sche Lösung reducirender Körper entsteht, der sich aber nicht wie Zucker verhält. Damit ist die früher angenommene Glycosidnatur des Acorins hinfällig geworden. Das aus der Kalmuswurzel zu erhaltende Trimethylamin rührt offenbar von einem Gehalte an Cholin her. Durch die Resultate dieser Untersuchung stützt Thoms den gröfsten Theil Seiner früheren Angaben und weist nach, wie Geuther zu abweichenden Resultaten kommen mufste.

E. Liotard[6]) hat eine Studie über *Kusso*[7]) veröffentlicht. Die Blüthen von Kusso (*Brayera anthelminthica*) enthalten den

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 529. — [2]) JB. f. 1886, 1787. — [3]) Ber. 1888, 1912; Chem. Centr. 1888, 972. — [4]) Ann. Chem. 240, 92. — [5]) JB. f. 1886, 1787. — [6]) Chem. Centr. 1888, 840. — [7]) JB. f. 1874, 901.

wirksamen Bestandtheil *Kussin*, ferner eine der Kaffeegerbsäure ähnliche Gerbsäure, ein schwach bitter schmeckendes Harz, das sich mit Alkalien verbindet, und ein flüchtiges Oel von dem eigenthümlichen Geruch des Kusso. Das Kussin ist eine Säure, tritt amorph und krystallisirt auf, schmilzt bei 142°, löst sich in Wasser, sowie in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf und wird durch Eisenchlorür rosa gefärbt. — Liotard beschreibt auch eine Methode zur Darstellung des Kussins.

Langer[1]) hat die Bestandtheile des *Lycopodiums* ermittelt. Das Handelsproduct enthält 93 Proc. Sporen, welche 1,155 Proc. neutrale Asche hinterlassen; diese besteht vorwiegend aus den Phosphaten von Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen und Aluminium. Die Sporen enthalten 49,34 Proc. eines fetten Oeles, das zu 86 bis 87 Proc. aus *α-Decyl-β-isopropylacrylsäure*, ferner aus festen Fettsäuren (darunter wahrscheinlich Myristinsäure) besteht. Glycerin wurden 2,8 bis 5,2 Proc. gefunden und 2,1 Proc. Rohrzucker.

Th. Peckolt[2]) hat die Rinde von *Lucuma Glycophloea*, auch *Monesia* genannt, untersucht. Er fand: Wachs, Fett, Chlorophyll, gelbes Weichharz, Harzsäuren, Tannin, Gallussäure, rothen Farbstoff, Glycyrrhizin, *Monesin*, *Hivurahsin*, Bitterstoff, Eiweifsstoffe, Stärke, äpfelsauren Kalk, Schleim, Dextrin, Cellulose und Aschenbestandtheile. Er giebt auch kurze Beschreibungen einer gröfseren Anzahl von Lucuma-Arten.

Eine pharmakologische Untersuchung von *Muscari comosum* hat A. Curci[3]) ausgeführt.

A. Langgaard[4]) hat eine Studie über die neuesten Untersuchungen des *Mutterkorns* veröffentlicht. Nach kritischer Beleuchtung dieser Untersuchungen kommt Er zu dem Schlusse, dafs frisches Mutterkorn allerdings ein sehr wirksames Mittel ist, dafs jedoch alle bisher aus demselben dargestellten Präparate unwirksam oder unzuverlässig sind.

A. Tschirch[5]) hat nachgewiesen, dafs die Zellen des Arillus von *Myristica fragrans* normalerweise *Amylodextrin* enthalten.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1282. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 951. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 7, 314. — [4]) Chem. Centr. 1888, 384. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 411.

F. Weifs[1]) hat die Blätter von *Myrtus Cheken* untersucht. Das daraus dargestellte *ätherische Oel* ist grünlichgelb, rechtsdrehend, vom specifischen Gewichte 0,8975. Es besteht aus Pinen, Cineol und einem über 200° siedenden Gemenge, das sich nicht trennen liefs. Aufser dem ätherischen Oele wurden noch folgende Substanzen erhalten: *Chekenon*, *Chekensäure*, *Chekenbitter* und *Chekenetin*. Chekenon krystallisirt in gelblichen, sechsseitigen Prismen, welche bei 203 bis 204° schmelzen und nach der Formel $C_{40}H_{44}O_8$ zusammengesetzt sind. Durch Einwirkung von Chlor wurde ein Derivat von der Formel $C_{40}H_{43}ClO_8$ erhalten. Chekensäure ist krystallinisch, schmilzt bei 224 bis 225° und sublimirt einige Grade über dem Schmelzpunkt. Ihre Formel ist $C_{12}H_{11}O_3$. Es wurde von dieser Säure ein Mono- und ein Diacetylderivat erhalten. Das Chekenbitter ist amorph, in Alkohol löslich, nicht giftig, schmeckt intensiv bitter. Chekenetin, $C_{11}H_7O_6 . H_2O$, krystallisirt in gelblichgrünen Nadeln, welche auf Zusatz von Alkali smaragdgrün, dann blau, violett, endlich roth werden. Das Chekenetin liefert auch ein Acetylderivat.

M. Arnaud[2]) hat aus dem *Ouabaïo-Holze*, welches von einer Apocynee, die *Carissa Schimperi* sehr verwandt ist, herstammt, ein krystallisirtes, giftiges Glycosid dargestellt, das Er *Ouabaïn* nennt. Dasselbe ist nach der Formel $C_{30}H_{46}O_{12}$ zusammengesetzt; es bildet den wirksamen Bestandtheil der von den Comali vergifteten Pfeile.

Derselbe[3]) hat aus dem Samen von *Strophantus glabre* ein krystallisirtes Glycosid abgeschieden, das sowohl in seinen physikalischen Eigenschaften, als in seiner Zusammensetzung mit dem *Ouabaïn* übereinstimmt.

L. Danesi und C. Boschi[4]) haben die Pflanze *Prangus ferulacea* analysirt; die grüne Pflanze enthält:

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 1051; Arch. Pharm. [3] 26, 665. — [2]) Compt. rend. 106, 1011; Bull. soc. chim. [2] 49, 451. — [3]) Compt. rend. 107, 1162. — [4]) Staz. sperim. agrar. 14, 507.

Wasser	85,074	Proc.
Eiweifskörper	1,218	„
Stärke	0,637	„
Aetherextract	0,548	„
Cellulose	4,132	„
Mineralstoffe	1,212	„

Die Asche enthält:

SiO_2	2,552	Proc.	MgO	6,350	Proc.
SO_3	6,840	„	K_2O	27,490	„
P_2O_5	6,610	„	Na_2O	18,970	„
Fe_2O_3	1,520	„	Cl	4,870	„
CaO	25,830	„			

F. B. Power und H. Weimar [1]) haben die Rinde von *Prunus serotina* untersucht; Sie erhielten folgende Resultate: 1. Die Rinde enthält kein krystallisirtes Amygdalin, aber eine analoge Substanz von bitterem Geschmack; diese scheint dem Laurocerasin sehr nahe zu stehen. 2. Das Ferment der Rinde ist nicht identisch mit dem Emulsin. 3. Die Rinde enthält ein fluorescirende Lösungen lieferndes Glycosid.

E. L. Berterand [2]) fand in den Blättern und der Rinde von *Psidium pyriferum* 12 Proc. Tannin, 30 Proc. Kalkoxalat und ungefähr 2 Proc. eines Harzes, *Guafin*, dem eine eigenthümliche Wirkung bei Wechselfieber zukommt.

P. Schwabe [3]) hat vergleichende Untersuchungen über die Rinden von *Rhamnus frangula* und *Rhamnus Purshiana* ausgeführt. In der Rinde von R. frangula fand Er *Frangulin* [4]) und *Emodin*, welche Er durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, Elementaranalyse und Studium der Derivate identificirte; das Emodin ist mit der sogenannten *Frangulinsäure* [5]) identisch. Aus der Rinde von R. Purshiana wurde Emodin dargestellt, doch gelang es nicht, Frangulin zu isoliren.

D. Hooper [6]) hat eine Analyse der Rinde von *Rhamnus Wightii* ausgeführt. Aufser mehreren Harzen, Zuckern, Arabin-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 985. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1310. — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 569. — [4]) JB. f. 1873, 835. — [5]) JB. f. 1876, 1229. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 681.

Modificationen, Tannin, Eiweifsstoffen, Stärke, oxalsaurem Kalk, Cellulose, Suberin, Lignin und Aschenbestandtheilen fand Er darin Aepfelsäure, *Cathartinsäure* und einen krystallisirten Körper, der aber nicht näher untersucht wurde.

H. Henschke[1]) hat einige stickstofffreie Bestandtheile der Wurzel von *Scopolia japonica* untersucht. Das *Scopoletin*[2]) fand Er identisch mit der *Chrysatropasäure*, dem Schillerstoff der Atropa belladonna. — Das unter dem Namen *Rotoïn* im Handel vorkommende Präparat erwies sich als eine Natronseife einer höheren Fettsäure, deren Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte; offenbar ist dieses Präparat durch Verseifung des in der Scopoliawurzel enthaltenen Fettes entstanden.

D. Hooper[3]) hat das Rhizom von *Saxifraga ligulata* untersucht. Er fand in demselben Wachs, einen Riechstoff, Gallussäure, Tannin, Glucose, Schleim, Metarabin, Eiweifs, Stärke, Kalkoxalat und Mineralsalze.

E. Schulze[4]) hat in den *Keimlingen von Soja hispida* Asparagin, Cholin, sowie Basen der Hypoxanthin- und Xanthingruppe nachgewiesen; Arginin ist in den Keimlingen entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten; höchst wahrscheinlich enthalten die Keimlinge auch Phenylamidopropionsäure.

A. von Planta[5]) hat die Knollen von *Stachys tuberifera*, einer neuen, aus Japan stammenden Gemüsepflanze, analysirt. Er fand darin:

Stärke	17,80	Proc.	Holzfaser	1,34	Proc.
Eiweifskörper	4,31	„	Mineralbestandtheile .	1,81	„
Fett	0,55	„	Wasser	74,19	„

Buchanan[6]) theilte mit, dafs aus den Samen von *Strophantus* ein heftig wirkendes *Pfeilgift* bereitet wird.

Adrian und Bardet[7]) haben eine Studie über *Strophantussamen* veröffentlicht. Das *Strophantin* ist nach Ihnen ein Glycosid,

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 203. — [2]) JB. f. 1885, 1806. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 123. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 405. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 35, 472. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 748. — [7]) Chem. Centr. 1888, 296.

welches bei der Spaltung das Alkaloïd *Strophantidin*, $C_{20}H_{34}O_6$, liefert; dieselbe geht mitunter durch die Einwirkung eines Fermentes vor sich. Neben dem Glycosid scheint in den Samen noch ein dem Ineïn analog zusammengesetztes Alkaloïd vorzukommen.

A. Lidow[1]) hat den *Gerbsäuregehalt* des *Sumachs* vom Kaukasus bestimmt. Blätter und Stengel von *Rhus cotinus* enthielten im Mittel 13,26 Proc., die Blätter von *Rhus coriaria* 15,31 Proc. Gerbsäure. Die Stengel des letzteren enthielten nur 3,4 Proc. Gerbsäure, überdies aber gegen 11 Proc. *Gallussäure.*

P. N. Arata und F. Canzoneri[2]) haben die Rinde von *Drymis-Winter-Forster*, die sogenannte echte *Winterrinde*, untersucht. Dieselbe enthält 13,713 Proc. Wasser und 3,338 Proc. Asche. Die Analyse der Asche ergab:

Kieselsäure	2,509 Proc.	Chlor	1,309 Proc.
Phosphors. Eisen . .	3,799 „	Calciumoxyd	11,064 „
Schwefelsäure	9,374 „	Magnesiumoxyd . . .	5,751 „
Kohlensäure	13,600 „	Kaliumoxyd, Natrium-	
Phosphorsäure . . .	4,625 „	oxyd	47,725 „

Die Rinde lieferte bei der Destillation mit Wasser 0,6428 Proc. eines ätherischen Oeles, das zwischen 110 und 300° fractionirt wurde; es ist rechtsdrehend und absorbirt begierig Sauerstoff. Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung der zwischen 260 und 265° übergehenden Fraction führen zu der Formel $C_{25}H_{40}$, und zeigt dieser Körper in seinem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit den *Sesquiterpenen.* Er liefert mit Chlorwasserstoff ein flüssiges, nach Campher riechendes Chlorhydrat; durch Einwirkung von Salpetersäure wurde eine gelbe, krystallinische Verbindung erhalten, Jod löst sich in dem *Kohlenwasserstoffe* auf und erzeugt eine hellgrüne Färbung, Pikrinsäure erzeugt eine gelbrothe, krystallisirte Verbindung. Arata und Canzoneri haben auch noch die Färbungen beschrieben, welche mehrere Reagentien, wie Brom, Chloralhydrat, Schwefelsäure, Salpetersäure darin hervorrufen.

A. Pasqualini[3]) hat den *Oelgehalt* mehrerer *Samen* von

---

[1]) Ber. 1888, 889. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 527. — [3]) Staz. sperim. agrar. 15, 406.

verschiedener Herkunft bestimmt. Die unter I. angeführten Zahlen beziehen sich auf Samen aus Venetien, die Zahlen unter II. auf Samen aus Mailand, die unter III. auf Samen aus Sampierdarena. Es wurden folgende Oelgehalte gefunden:

	I.	II.	III.	
Ravizza	20,50	22,60	24,60	Proc.
Lein	23,20	24,30	21,00	"
Weifser Mohn	30,20	30,80	32,40	"
Sonnenblume	13,30	15,30	—	"
Schwarzer Mohn	29,10	—	—	"
Sesam	44,60	—	45,70	"
Sesam screziato	—	—	42,30	"
Erdnufs	—	34,10	33,60	"
Erdnufs, geschält	—	—	45,00	"
Baumwollsamen	—	22,20	—	"
Kohlsaat	—	33,40	34,60	"
Leindotter	—	41,50	—	"
Niger	—	44,70	45,00	"
Camelia japonica	—	34,14	—	"

Für Samen aus London wurden folgende Werthe gefunden: Niger 42,50 Proc., Lein 23,40 Proc.

H. Jacobson[1]) hat einige *Pflanzenfette*, und zwar das Fett aus *Saubohnen-*, *Erbsen-*, *Wicken-* und *Lupinensamen* untersucht. Im Fett der Saubohnen wurde gefunden: Lecithin, ein Cholesterin, wenig flüchtige Fettsäuren, Oelsäure, eine *Säure* von der Zusammensetzung $C_{24}H_{48}O_2$ und Palmitinsäure. Im Wickenfett wurde gefunden: Sehr geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, Lecithin, Cholesterin; eine Trennung der festen Fettsäuren gelang nicht. Das Erbsenfett enthält: Lecithin, Cerylalkohol, Cholesterin, flüchtige Fettsäuren, Arachinsäure und Palmitinsäure. Im Fett aus Lupinen wurde gefunden: Lecithin, Cholesterin, Cerylalkohol, Arachinsäure und Palmitinsäure.

K. Hazura[2]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *nicht trocknenden Oele* geliefert. Er hat festgestellt, dafs in dem *Olivenöl* aufser der gewöhnlichen Oelsäure auch *Linolsäure* ($C_{18}H_{32}O_2$) enthalten ist. Die Jodzahlen, welche *Mandelöl*,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 32. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 696.

Aprikosenkernöl, *Sesamöl*, *Maisöl*, *Cureasöl* und *Rüböl* zeigen, sprechen dafür, dafs alle diese Oele neben Oelsäure ungesättigte Fettsäuren enthalten, welche wahrscheinlich der Linolsäurereihe oder der Linolensäurereihe angehören. Das *Erdnufsöl* enthält neben Oelsäure bedeutende Mengen Linolsäure.

A. Bauer und K. Hazura[1]) haben die Vorgänge beim Trocknen der *trocknenden Oele* studirt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: Die trocknenden *Oelsäuren* verhalten sich gegenüber dem Sauerstoff der Luft alle gleich, die Schnelligkeit der Oxydation hängt von dem Verhältnifs der Linolsäure zu den Linolensäuren ab; je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation. Die Oxydation besteht nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich auch Sauerstoff unter Bildung alkoholischer Hydroxylgruppen ein. Zwischen der Oxydation der trocknenden Oelsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied. Wenn dünne Lagen trocknender Oelsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder wenn die Temperatur während der Oxydation auf 80° erhöht wird, so erfolgt nach beendeter Oxydation Anhydridbildung und es entstehen schliefslich feste, in Aether unlösliche Körper, die aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in Aether lösliche Säuren liefern. An dem Trocknen der Oele betheiligen sich wohl nur die *Linolsäure*, *Linolensäure* und *Isolinolensäure*. Die rothe *Linoxysäure* Mulder's[2]) verdankt ihre Färbung offenbar Zersetzungsproducten. — Beim Trocknen der Oele wurden Beobachtungen gemacht, welche manche Angaben von Mulder corrigiren. Das *Linoxyn* Mulder's (l. c.) ist nicht, wie Dieser meinte, das Anhydrid einer Oxyleinölsäure, sondern ein Glycerid, in dem die Oxydation der Leinölsäure noch gar nicht beendet ist. Die Oxydation der Oele fängt beim Glycerin des Oleïns, Palmitins und Myristins an, dann wird das Linoleïn oxydirt, sowie in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt und es entsteht ein in Aether unlöslicher Körper, den Bauer

[1]) Monatsh. Chem. 9, 459; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 423; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 455. — [2]) Chemie der austrocknenden Oele (Uebersetzung), Berlin 1867.

und Hazura *Oxylinoleïn* nennen. Was mit diesem, sowie mit den frei gewordenen Säuren, Oelsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure, weiter geschieht, ist dermalen nicht anzugeben.

K. Hazura[1]) hat im Verein mit A. Friedreich und A. Grüfsner Untersuchungen zur Aufklärung der Zusammensetzung der *flüssigen Fettsäuren der trocknenden Oele* unternommen. Das Gemenge dieser ungesättigten Säuren wurde mit Brom behandelt; die dadurch erhaltenen Producte wurden getrennt und nascirendem Wasserstoff ausgesetzt, wobei die ungesättigten Säuren resultirten, welche man nun mit Kaliumpermanganat oxydirte. Dabei wurden erhalten: *Dioxystearinsäure*, *Sativinsäure*, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, *Linusinsäure* und *Isolinusinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$. Die ungesättigten Fettsäuren addiren demnach, wenn sie in ihren alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat oxydirt werden, so viel OH-Gruppen, als sie freie Valenzen enthalten und geben gesättigte Oxyfettsäuren mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül. Aus den erhaltenen Oxyfettsäuren kann auf die im untersuchten Oele enthaltenen, ungesättigten Säuren geschlossen werden. So wurde gefunden, dafs die flüssigen Fettsäuren des *Leinöls*, *Hanföls*, *Nufsöls* und *Mohnöls* aus *Oelsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, *Linolensäure*, $C_{18}H_{30}O_2$, und *Isolinolensäure*, $C_{18}H_{30}O_2$, bestehen; das *Cottonöl* enthält in seiner flüssigen Säure nur Oelsäure und Linolsäure. Die erzielten Resultate werden mit den Angaben Mulder's[2]) über die trocknenden Oelsäuren verglichen und die Abweichungen zu erklären versucht. — Das Trocknen der Oele beruht auf der Aufnahme von Sauerstoff und Bildung fester Oxydationsproducte, und ein Oel wird um so besser trocknen, je mehr Linolensäure und Isolinolensäure es enthält.

L. Schön[3]) hat nachgewiesen, dafs in dem *Erdnufsöl* gewöhnliche Oelsäure, dagegen keine *Hypogäasäure* enthalten ist.

Ph. Kreiling[4]) hat aus dem *Erdnufsöl* neben *Arachinsäure* eine geringe Menge von *Lignocerinsäure* abgeschieden.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 312. — [2]) Monographie (Uebersetzung), Berlin 1867. — [3]) Ber. 1888, 878; Ann. Chem. 244, 253. — [4]) Ber. 1888, 880.

K. Hazura und A. Grüfsner[1]) haben nachgewiesen, dafs die flüssige Fettsäure des *Olivenöles* kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Oelsäure und Linolsäure ist, in welchem die Oelsäure der Menge nach vorwiegt.

Dieselben[2]) haben die flüssige Fettsäure des *Ricinusöles* untersucht und gefunden, dafs dieselbe gleichfalls kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$ ist, welche als *Ricinolsäure* und *Ricinisolsäure* bezeichnet werden. Bei der Oxydation liefert die erstere Trioxystearinsäure, die letztere Isotrioxystearinsäure. Die gewöhnliche Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, ist in dem Ricinusöl nicht enthalten.

G. Papasogli[3]) hat die *Producte der spontanen Oxydation ätherischer Oele* untersucht und deren Verwendung besprochen. In Wasser, welches längere Zeit mit *Terpentinöl* in Contact war, wurden aufgefunden: Wasserstoffsuperoxyd, Camphersäure, Campherharzsäure, Ameisensäure, Essigsäure und ein Harz von unbekannter Natur, ferner eine der Campholsäure isomere Verbindung. Oxydirtes Terpentinöl giebt mit Natrium Gasentwickelung und das Metall bedeckt sich mit einer kastanienbraunen Masse, aus der durch Salzsäure eine dem Colophonium ähnliche Substanz von der Zusammensetzung der Oxysylvinsäure abgeschieden wird. Auch *Eucalyptusöl* absorbirt energisch Sauerstoff. Wasser, welches längere Zeit mit Terpentinöl in Berührung war, besitzt antiseptische Eigenschaften. Die Luft harzreicher Wälder enthält Wasserstoffhyperoxyd und kein Ozon, der Blumenduft selten Wasserstoffhyperoxyd und nie Ozon, ebenso der Duft grüner, nicht harziger Pflanzentheile.

C. T. Kingzett[4]) setzte Seine[5]) Untersuchungen über die *Oxydation ätherischer Oele* fort und hat sie jetzt auf das *Campheröl*[6]) ausgedehnt, das von Yoshida analysirt wurde; dieses liefert bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in Gegenwart

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 944; Wien. Akad. Ber. 97, 884. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 599. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1548. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 67. — [5]) JB. f. 1882, 427. — [6]) JB. f. 1885, 1820.

von Wasser Wasserstoffhyperoxyd, wie andere Terpene. Wahrscheinlich entsteht durch den Sauerstoff der Luft zuerst der Körper $C_{10}H_{16}O_3$ und dieser giebt H_2O_2 bei der Einwirkung von Wasser: $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O_2$. Kingzett macht darauf aufmerksam, dafs vielleicht zwischen dem bei der Oxydation von Terpentinöl, sowie Campheröl entstehenden sogenannten *löslichen Campher* ($C_{10}H_{18}O_3$) und dem Thymol nahe Beziehungen bestehen, und zum Schlusse bespricht Er die grofse hygienische Bedeutung, welche in Folge des Gehaltes an ätherischen Oelen die *Pinus*- und *Eucalyptus*arten, sowie der *Campherbaum* haben.

Schweifsinger[1]) machte darauf aufmerksam, dafs von Hänsel in Pirna *ätherische Oele ohne Terpene* erzeugt werden, welche, da sie die eigentlichen Träger des Geruches sind, sich für viele Zwecke besser eignen, als die gewöhnlichen ätherischen Oele.

Nach A. Renard[2]) sind die *Harzöle* zum grofsen Theile Mischungen der drei Kohlenwasserstoffe *Diterebenthyl*, *Diterebenthylen* und *Didecen*. Diterebenthyl, $C_{20}H_{30}$, siedet bei 333 bis 336°, seine Dichte ist 0,9688, sein Drehungsvermögen + 59°. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das *Trinitroproduct*, $C_{20}H_{27}(NO_2)_3$, erhalten. Chlorwasserstoff erzeugt ein Chlorhydrat, Brom zwei *Derivate* von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}Br_2$ und $C_{20}H_{24}Br_6$. Concentrirte Schwefelsäure führt den Kohlenwasserstoff in eine Sulfonsäure über. Durch grofse Hitze wird das Diterebenthyl zersetzt, es tritt dabei ein complicirtes Gemenge von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen auf. — Diterebenthylen, $C_{20}H_{28}$, ist ein dickliches, fluorescirendes Oel, das bei 345 bis 350° siedet, eine Dichte von 0,9821 und ein Drehungsvermögen von + 4° hat. Aus diesem Kohlenwasserstoff wurde das Bromderivat $C_{20}H_{24}Br_4$, das Nitroderivat $C_{20}H_{25}(NO_2)_3$ und die Sulfonsäure dargestellt. — Didecen, $C_{20}H_{36}$, ist ein farbloses, nicht fluorescirendes Oel, das bei 330 bis 335° siedet, eine Dichte von 0,9362 und ein Drehungsvermögen von — 2° besitzt. Schwefel-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 982. — [2]) Monit scientif. [4] 2, 748.

säure, Salpetersäure, Chlorwasserstoff, Brom wirken auf diesen Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

H. C. S. Abbot und H. Trimble[1]) haben das Vorkommen *fester Kohlenwasserstoffe in Pflanzen* nachgewiesen. Sie erhielten aus Cascara amarga, und aus Phlox Carolina einen Kohlenwasserstoff, der nach der Formel $C_{11}H_{18}$ zusammengesetzt ist. — Dazu bemerkt H. Gutzeit[2]), dafs Er[3]) schon in den Jahren 1877 und 1878 das Vorkommen von festen Kohlenwasserstoffen in Pflanzen constatirt habe.

J. H. Gladstone und W. Hibbert[4]) haben die Ergebnisse einer Untersuchung des *Kautschuks* mitgetheilt. Die möglichst gereinigte Substanz gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen. Die optische Untersuchung hinsichtlich des Refractions- und Dispersionsäquivalentes ergab Werthe, welche dafür sprechen, dafs in dem Kautschukmolekül drei Paare doppelt gebundener Kohlenstoffatome enthalten sind. — Durch Einwirkung von Chlor auf Kautschuk wurde ein Product erhalten, dem die Formel $C_{10}H_{14}Cl_8$ zukommt, durch Einwirkung von Brom jedoch ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, gewonnen. Jod wirkt auf in Chloroform gelösten Kautschuk fast gar nicht ein. Die Höhe des Schmelzpunktes hängt beim Kautschuk wesentlich davon ab, ob beim Erwärmen Luft zutritt; ein Stück Kautschuk in einer Wasserstoffatmosphäre auf 200° erhitzt, zeigte nur ganz oberflächlich Schmelzung und kaum Zersetzung, die optischen Eigenschaften ändern sich beim Erhitzen nicht. Wird der Kautschuk weit über 200° erhitzt, so zersetzt er sich, unter den Zersetzungsproducten finden sich die Kohlenwasserstoffe *Isopren*, *Kautschen* und *Heveen*[5]).

F. X. Moerk[6]) hat in den *ätherischen Oelen* von *Brassica nigra* und *Sinapis juncea Schwefelkohlenstoff* nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt.

G. Ciamician und P. Silber[7]) haben das *Apiol*[8]) unter-

---

[1]) Ber. 1888, 2598. — [2]) Daselbst, S. 2881. — [3]) Vgl. JB. f. 1879, 905. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 679. — [5]) JB. f. 1885, 692. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 466. — [7]) Ber. 1888, 913, 1621, 2129; Gazz. chim. ital. 18, 57, 131, 141, 402; Ann. chim. farm. [4] 7, 217. — [8]) Vgl. JB. f. 1876, 907.

sucht. Dasselbe siedet unter gewöhnlichem Druck bei 294°, die Analysen bestätigen die Formel $C_{12}H_{14}O_4$. Eine dem Apiol isomere Verbindung, das *Isapiol*, wurde durch Behandeln des ersteren mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Das Isapiol krystallisirt in farblosen, bei 55 bis 56° schmelzenden Blättern. Bei der Oxydation des Apiols mit Kaliumpermanganat entsteht ein in glänzenden Blättchen krystallisirender, bei 122° schmelzender, neutraler *Körper* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_6$ und eine bei 175° schmelzende Säure von der Formel $C_{10}H_{10}O_6$, welche als *Apiolsäure* bezeichnet wird. Das Isapiol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Apiolsäure und *Apiolaldehyd*; von der Säure wurden zahlreiche Salze, sowie der Methylester dargestellt und untersucht. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Isapiol Apiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, neben Acetaldehyd und Essigsäure. Aus dem bei 102° schmelzenden Apiolaldehyd wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin das *Apiolaldoxim*, ($C_{10}H_{10}O_4 . NOH$), und aus diesem mittelst Essigsäureanhydrid dessen Acetylverbindung dargestellt; auch mit Phenylhydrazin vereinigt sich Apiolaldehyd. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird der letztere in Apiolsäure verwandelt, durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht eine krystallinische *Nitroverbindung* von der Zusammensetzung $C_7H_7NO_5$, welche durch Zinn und Salzsäure zu einer Amidoverbindung reducirt wird. Wird Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das *Apion*, $C_9H_{10}O_4$, ein neutraler Körper, welcher wahrscheinlich die Kernsubstanz aller Apiolderivate darstellt. Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so wird im Apiol und Isapiol eine Allylgruppe angenommen und für das Apion es wahrscheinlich gemacht, dafs dasselbe ein aromatischer Phenoläther ist. Beim Behandeln der Apiolsäure mit Jodwasserstoff entsteht Jodmethyl und zwar wurden für 1 Mol. der Säure zwei Methylgruppen gefunden. Unter der Annahme, dafs dem *Apiol* ein aromatischer Kern zu Grunde liegt, könnte dessen Constitutionsformel sein: $C_6H_2\begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$. — Fast gleichzeitig mit

Ciamician und Silber hat J. Ginsberg[1]) das Apiol studirt. Er kommt bezüglich des Apiols und Isapiols zu denselben Formeln; aus dem letzteren erhielt Er durch Oxydation den bei 102° schmelzenden Aldehyd, durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitroproduct und aus diesem durch Reduction eine Base. Durch Einwirkung von Brom wurden erhalten: *Tribromapiol* und *Tribromisapiol.* Aus dem Isapiol liefs sich mittelst Phosphorpentachlorid eine Chlorverbindung bereiten und dasselbe lieferte ferner bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure eine bei 250° schmelzende Säure.

A. S. F. Petersen[2]) hat aus dem *ätherischen Oele* von *Asarum europaeum* folgende Körper abgeschieden: *Asaron*, ein bei 162 bis 165° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches mit dem *Pinen* von Wallach[3]) identisch ist, ferner den *Methyläther des Eugenols*, welcher die Hauptmenge des Oeles ausmacht. Aus dem über 300° siedenden Antheile gelang es nicht, einen reinen Körper darzustellen. Vergleichende Versuche, welche mit einer Probe des ätherischen Oeles von *Asarum canadense* L. angestellt wurden, ergaben einen Gehalt an Pinen; bei der Fractionirung wurde Essigsäure im Destillate erhalten. Asaron liefs sich aus diesem Oele nicht gewinnen.

Eijkman[4]) ist der Ansicht, dafs der wirksame Bestandtheil der in den Tropen als Stimulans beliebten *Betelblätter* das in denselben enthaltene *ätherische Oel* ist. Dasselbe enthält ein *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, vielleicht identisch mit dem Linkscitren, ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, und einen phenolartigen Körper, *Chavicol*, $C_9H_{10}O$.

E. Schmidt[4]) bemerkte dazu, dafs nach Berichten von Schimmel & Co. der *phenolartige Körper des Betelöles* Eugenol sei; nach Seinen Untersuchungen enthielt ein von Schimmel & Co. bezogenes Oel 75 Proc. *Eugenol* und 25 Proc. eines Sesquiterpens. Eijkman[4]) entgegnete darauf, dafs sich Seine Angaben nur auf das von Ihm selbst aus frischen Blättern destillirte Oel beziehen.

---

[1]) Ber. 1888, 1192, 2514. — [2]) Daselbst, S. 1057; Arch. Pharm. [3] 26, 89. — [3]) JB. f. 1885, 698. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1390.

R. Voiry[1] hat eine Untersuchung des *Cajeputöles*[2] ausgeführt. Die untersuchte Probe war grün, sie erstarrte bei — 50° zu Krystallen, welche bei — 8° schmolzen; ihr spec. Gewicht betrug 0,934; in einer 0,1 m dicken Schicht drehte sie — 2°. Das Oel enthielt geringe Mengen von Butyr- und Valeraldehyd, ein linksdrehendes Terpen, Benzaldehyd, dem mit *Eucalyptol* identischen *Cajeputol* und ein inactives *Terpilenol*, $C_{10}H_{18}O$, nebst Spuren von den Essigsäure-, Buttersäure- und Valeriansäure-Estern dieses Terpilenols, endlich einen im Vacuum bei 160° siedenden *Kohlenwasserstoff*, welcher sehr nahe verwandt ist dem Kohlenwasserstoff des Cubebenöles, $C_{15}H_{24}$.

W. West[3] hat die spec. Gewichte von 15 Sorten *Cajeputöl* bestimmt.

M. Landsberg[4] erhielt bei der Destillation des *ätherischen Oeles von Daucus Carota* zwei Antheile, der eine ging bei 159 bis 161° über, der andere bei 240 bis 260°. Das erste Product ist ein rechtsdrehendes *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, das beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° sich in zwei Fractionen spaltet, deren eine bei 178 bis 182° übergeht, während die andere bei 300° noch nicht destillirt. Die erste Fraction ist als invertirtes, die letztere als polymerisirtes Terpen zu betrachten, beide liefern mit Brom feste Additionsproducte. Der sauerstoffhaltige Körper des Daucusöles erwies sich als ein Terpenmonohydrat von der Formel $C_{10}H_{18}O$, das nach seinem Verhalten mit dem *Cineol* identisch ist.

E. Gildemeister[5] hat das Oel von *Eucalyptus amygdalina* untersucht. Er fand darin als Hauptbestandtheile: *Phellandren* und *Cineol* (*Eucalyptol*). Cineol, Eucalyptol und *Cajeputol* lieferten bei der Oxydation die nämliche Cineolsäure.

R. Voiry[6] hat das *ätherische Oel von Eucalyptus globulus* untersucht; es war grünlichgelb, unangenehm riechend, rechtsdrehend, vom spec. Gewicht 0,932, erstarrte beim Abkühlen auf

---

[1]) Compt. rend. 106, 1538; Bull. soc. chim. [2] 50, 108. — [2]) JB. f. 1884, 1466. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 13, 235. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1273. — [5]) Daselbst. — [6]) Compt. rend. 106, 1419; Bull. soc. chim. [2] 50, 106.

— 50° zu einer Krystallmasse, die bei — 10° schmolz. Durch fractionirte Destillation des Oeles wurden erhalten: Ameisensäure, Essigsäure, Butyraldehyd, Valeraldehyd, ein rechtdrehendes Terpen und *Eucalyptol*; es wird ein specielles Verfahren zur Reindarstellung des letzteren beschrieben. Durch Destillation bei vermindertem Druck wurde ein *Terpilenol*, ferner dessen Essigsäure-, Buttersäure- und Valeriansäure-Aether abgeschieden; die letzten Destillationsproducte waren Polymere von $C_{10}H_{16}$, gemengt mit harzigen Producten. Das Oel von Eucalyptus gobulus enthält auch eine schwefelhaltige Verbindung, die sich in der Hitze leicht zersetzt.

C. J. H. Warden[1]) hat das aus den Samen von *Melia Azadirachta* gepreſste sogenannte *Margosa-Oel* untersucht. Dasselbe ist grünlichgelb, riecht nach Knoblauch, schmeckt bitter und hat das spec. Gewicht = 0,9235; bei 7° erstarrt das Oel, bleibt aber durchsichtig. Wiederholtes Ausschütteln mit Alkohol nimmt dem Oel Geruch und Geschmack. Die Untersuchung der Verseifungsproducte ergab einen wachsartigen Körper, Buttersäure, Spuren von Valeriansäure und Laurinsäure; die nicht flüchtigen Säuren wurden nicht getrennt. Der Schwefelgehalt des Oeles betrug 0,427 Proc. Im alkoholischen Auszug des Oeles wurden gefunden: ein Neutralharz, ein alkaloïdartiger Körper und zwei Harzsäuren.

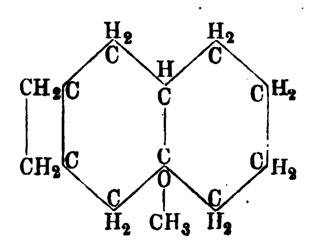
J. Moſs[2]) hat aus dem frischen Kraute von *Mentha arvensis* das *ätherische Oel* destillirt; es ist die Pflanze, von welcher das japanesische Pfeffermünzöl stammt. Die Ausbeute betrug ungefähr $^1/_8$ Proc.; das spec. Gewicht des Oeles war 0,9107.

H. Schrötter[3]) fand in dem *ätherischen Oele* von *Monarda punctata* einen linksdrehenden *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{16}$, Thymol, einen rechtsdrehenden Körper, $C_{10}H_{18}O$, und Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, welche, da das Oel neutral reagirt, wahrscheinlich als Ester vorhanden sind.

G. Kaſsner[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über das aus

[1]) Pharm. J. Trans. [3] **19**, 325. — [2]) Daselbst **13**, 258. — [3]) Chem. Centr. 1888, 666. — [4]) Arch. Pharm. [3] **26**, 536, 1001. — [5]) JB. f. 1887, 2309.

dem *Hirseöl* erhaltene *Panicol* fortgesetzt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff, sowie von Chlorwasserstoff wurde Methyl abgespalten und es resultirte ein *Phenol* von der Formel $C_{12}H_{17}$–OH, dem Panicol kommt demnach die Formel $C_{12}H_{17}$–OCH_3 zu. Zur Ermittelung der Constitution wurde das Panicol noch der Einwirkung von Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmitteln ausgesetzt. Brom erzeugte kein Bromderivat, sondern einen Körper von der Formel $C_{13}H_{20}O_2$, Schwefelsäure wirkte wasserentziehend, Salpetersäure erzeugte ein Nitroproduct, das nicht näher untersucht werden konnte. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde die zweibasische *Panicolsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$, erhalten. Als Panicoldampf durch ein glühendes Rohr geleitet wurde, entstand eine theerartige Flüssigkeit, Wasserstoffgas, Aethylen und Methan. Unter Benutzung der erhaltenen Resultate stellt Kafsner für das Panicol folgende Constitutionsformel auf:



P. Mac Ewan[1]) hat die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zweier Sorten von *Sandelholzöl* mitgetheilt, die eine war indisches Oel, die andere stammte von *Santalum Yasi*.

P. H. Golubeff[2]) erhielt bei der Untersuchung des *ätherischen Oeles* von *Pinus sibirica* durch Abkühlen der bei 162° siedenden Fraction auf 0° ein festes, optisch actives *Camphen*, $C_{10}H_{16}$, das bei 30° schmilzt und bei 159° siedet. Auch die Fraction von 230° scheidet eine krystallisirte, noch nicht näher untersuchte Substanz aus.

R. Voiry und G. Bouchardat[3]) haben aus dem *Spiköl* eine kleine Menge eines rechtsdrehenden *Terpens*, $C_{10}H_{16}$,

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 661. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1622. — [3]) Compt. rend. 106, 551.

und einen sauerstoffhaltigen Bestandtheil von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden, welcher letztere identisch ist mit dem *Eucalyptol*; Sie schlagen dafür den Namen *Terpan* vor.

G. Bouchardat und R. Voiry [1]) haben gezeigt, dafs das *Terpinol* von List [2]) ein Gemenge ist und besteht aus inactivem krystallisirten *Terpilenol* oder *Terpol*, $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 218°), *Terpan*, $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 175°), und inactivem *Terpilen*, $C_{10}H_{16}$. Das Terpen unterscheidet sich unter anderem von den activen und inactiven Terpilenolen dadurch, dafs es sich weder mit Säuren, noch mit Anhydriden zu Estern verbindet, es verhält sich wie der Ester oder das Anhydrid des Terpins. Das Terpan ist identisch mit dem Cineol, Eucalyptol, Cajeputol, Spicol u. s. w.

Dieselben [3]) haben den als *Terpinol* bezeichneten Körper untersucht, welcher durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dichlorhydrat des Terpilens entsteht; dieses Terpinol besteht aus einem inactiven Terpilen und einem Aethylderivat des Terpols, ist also von dem Terpinol List's [2]) verschieden.

A. Gascard [4]) hat das *Wachs des Gummilacks* untersucht. Dasselbe ist gelb, spröde, schmilzt bei 76° und oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft. Alkohol und Essigsäure trennen es in einen unlöslichen und in einen löslichen Theil. Der unlösliche Antheil besteht aus einem zusammengesetzten Ester von der Zusammensetzung $C_{26}H_{52}(C_{30}H_{60}O_2)$. Der Alkohol dieses Esters, sowie die Säure wurden dargestellt.

E. Reichardt [5]) hat Zusammensetzung und Veränderung des *Mastixharzes* studirt. Der rohe Mastix ist nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzt, wobei Schwankungen im Wasserstoff auf und ab vorkommen. Die Veränderungen des Harzes beim Liegen an der Luft beruhen auf einer Oxydation. Bei der trockenen Destillation des Mastix wurde ein Theer erhalten, welcher bei wiederholter Destillation ein Gemenge von Sauerstoff enthaltenden Oelen lieferte, das bei 75° zu sieden begann und erst

---

[1]) Compt. rend. 106, 663. — [2]) JB. f. 1847/48, 725. — [3]) Compt. rend. 106, 1359. — [4]) Chem. Centr. 1888, 889. — [5]) Arch. Pharm. [3] 26, 154.

bei 350° übergehende Antheile enthielt. Den einzelnen Fractionen entsprechen nach den Elementaranalysen die Formeln $C_{30}H_{50}O_3$, $C_{30}H_{51}O_3$ und $C_{40}H_{56}O_3$.

W. Schkatelow[1]) hat aus dem *russischen Terpentin* aus *Pinus silvestris* eine krystallisirte *Säure* von der Formel $C_{40}H_{58}O_5$ dargestellt, welche linksdrehend ist, bei 143° schmilzt und durch Chlorwasserstoff in eine isomere Verbindung umgewandelt wird. Es wurden verschiedene Salze und Ester der Säure dargestellt und analysirt.

Thierchemie.

L. Liebermann[2]) hat die Resultate *embryochemischer Untersuchungen* mitgetheilt.

J. Rosenthal[3]) berichtete über *calorimetrische Untersuchungen an Säugethieren*, die Er mit einem für diesen Zweck neu construirten *Calorimeter* vorgenommen hat. Diese Untersuchungen haben gelehrt, dafs ein constantes Verhältnifs zwischen Kohlensäureausscheidung und Wärmeproduction für die Versuchsdauer von einer Stunde nicht besteht, dafs selbst für 24 Stunden Constanz nicht besteht, sondern dafs bedeutende Schwankungen beobachtet werden. Es ist daher eine Berechnung der wirklich erfolgten Wärmeproduction aus der Nahrung ebensowenig möglich, wie die aus den Ausscheidungen. Die aus der Nahrung berechneten Wärmemengen stellen nur das Maximum dessen dar, was an Wärme producirt werden kann; dieses Maximum wird aber nicht immer erreicht. — Dulong und Despretz hatten (1824) calorimetrisch mehr Wärme gefunden, als sie berechneten, Niemand konnte die Quelle für den Ueberschufs der producirten Wärme angeben; nach Rosenthal's Versuchen findet aber das Gegentheil statt und die Verbrennung der Nahrungs-

---

1) Ber. 1888, 615. — 2) Chem. Centr. 1888, 628. — 3) Berl. Akad. Ber. 1888, 1309.

stoffe im Thierkörper liefert höchstens gerade so viel Energie, als den Verbrennungswärmen der Stoffe zukommt, meist aber weniger.

F. Hirschfeld[1]) ist durch Untersuchungen über den *Eiweifsbedarf des Menschen* zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Es ist möglich, dafs ein kräftiger Mann erst 15 Tage, dann 10 Tage sich mit einer Kost im Stickstoffgleichgewicht hält, deren Gehalt an stickstoffhaltigen Stoffen 5 bis 8 g war. Da jedoch nicht die gesammte Stickstoffmenge als Eiweifs in den Nahrungsmitteln vorhanden war, so darf man annehmen, dafs dem Organismus meist nur 30 bis 35 g Eiweifs den Tag geboten wurden. Nimmt man noch die Tage aus, an denen sehr wenig Stickstoff (5 g und noch weniger in 24 Stunden) eingeführt wurden, so kann man ferner mit Sicherheit den Schlufs ziehen, dafs mit ca. 40 bis 45 g stickstoffhaltigen Stoffen, oder 35 bis 40 g Eiweifs ein Gleichgewicht erreicht worden ist. Ob dies noch länger gelingt, läfst sich bis jetzt noch nicht entscheiden, ebensowenig, wie hoch der Bedarf des Organismus an Eiweifs eigentlich ist. 2. Es lassen sich nach unseren bisherigen Kenntnissen weder durch Versuche, noch durch theoretische Erwägungen Beweise dafür beibringen, dafs die körperliche Leistungsfähigkeit wesentlich davon abhängt, dafs ziemlich bedeutende Mengen Eiweifs (durchschnittlich täglich 100 bis 120 g vom erwachsenen Mann) genossen werden. Auch ist keine Gefahr, dafs bei etwas geringerer Eiweifsnahrung das Organeiweifs abschmilzt und ausgeschieden wird. Eine wesentliche Vermehrung des Organeiweifses findet, wenn man von der durch vergröfserte Thätigkeit bedingten compensatorischen Hypertrophie absieht, nur durch Mästung statt, d. h. unter Zunahme des Fettreichthums des Organismus. 3. Die eiweifsreichen Nahrungsmittel, besonders das Fleisch, sind vorzügliche Genufs- und Nahrungsmittel, hauptsächlich, weil sie ein aufserordentlich geringes Gewicht und Volumen haben und dann im Körper leicht zersetzlich sind. Schon aus diesem Grunde müssen sie bei kräftig Arbeitenden neben der reichlich Kohlehydrate

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. **41**, 533.

enthaltenden Nahrung immer in einer gewissen Menge genossen werden. Jedoch ist es wohl möglich, dafs sie dabei theilweise bei guter Verdauung durch Fette und auch durch nicht zu voluminöse kohlehydratreiche Nahrungsmittel, die immer etwas Eiweifs enthalten, ersetzt werden, wenn dabei auch nicht die Menge der Eiweifskörper so stark, wie in Hirschfeld's Versuchen, herabgesetzt wird. Bei der Wichtigkeit der Frage ist es aber natürlich nothwendig, dafs hierüber noch ausgedehnte Untersuchungen angestellt werden. Dafs zu diesem Ersatze die von Hirschfeld benutzten Speisen sich besonders eignen, soll durchaus nicht behauptet werden, vielmehr waren bei ihrer Wahl und Zubereitung so viel andere Rücksichten mafsgebend, dafs viele andere Punkte, auf die man sonst bei der Wahl einer Kost Werth legt, z. B. auf guten Geschmack, vernachlässigt werden mufsten. Die Störungen, welche bei Individuen eintreten sollen, die wenig Eiweifs geniefsen, meistens aus dem Grunde, dafs sie die theuren eiweifsreichen Nahrungsmittel nicht bezahlen können, lassen sich vielleicht eher auf schlecht gewählte und schlecht zubereitete Nahrung, sowie andere hygienische Mifsstände zurückführen, als auf den Mangel an Eiweifs.

Derselbe [1]) hat Beiträge zur *Ernährungslehre* des Menschen veröffentlicht. Er hat an sich Stoffwechselversuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob mit geringen *Eiweifs*mengen auf einige Zeit *Stickstoff*gleichgewicht herzustellen sei. Als acht Tage hindurch täglich 29,1 g Eiweifs, 135 g Fett, 268 g Kohlehydrate und 54,2 g Alkohol eingenommen wurden, betrug die Stickstoffausscheidung im Ganzen 59 g, gegenüber der Einnahme von 37 g; der Gesammtwärmewerth der Nahrung betrug täglich 2852 Cal., während der Wärmebedarf des Experimentators 3250 Cal. beträgt. Wiewohl der Wärmebedarf durch die zugeführte Nahrung fast gedeckt wird, so wird doch noch viel Organeiweifs verbraucht und das scheint anzudeuten, dafs 29 g Eiweifs den Minimalbedarf nicht decken. In einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher täglich 43,5 g stickstoffhaltige Stoffe,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1551.

165 g Fett, 354 g Kohlehydrate und 42,7 g Alkohol mit einem Wärmewerthe von 3460 Cal. eingenommen wurden, überwog die Stickstoffausscheidung die Aufnahme nur noch wenig. Ob diese Abweichung vom ersten Versuchsresultate im gröfseren Wärmewerthe der Nahrung oder in der vermehrten Zufuhr stickstoffhaltiger Stoffe zu suchen ist, bleibt unentschieden, wahrscheinlich haben beide Ursachen zusammengewirkt. Weitere Versuche wurden mit reichlicher Eiweifskost, aber ungenügender Nahrungszufuhr vorgenommen, und zwar theils bei starker Arbeit, theils bei gewöhnlicher Thätigkeit, theils bei Ruhe; dabei wurde Körpereiweifs zersetzt, aber dieses lieferte höchstens 10 Proc. des durch mangelhafte Nahrungszufuhr entstandenen Wärmedeficits, weshalb gewifs auch Körperfett verbraucht wurde. Bei Muskelthätigkeit zerfällt mehr Eiweifs, als bei Ruhe. Die *Harnsäure*ausscheidung ist gegenüber der Norm, d. h. der Ernährung mit der gleichen Eiweifsmenge, aber mehr stickstofffreien Stoffen, deutlich vermehrt. Die Ausscheidung der Schwefelsäure ist stark, die der Aetherschwefelsäuren nur wenig vermehrt. Sämmtliche Entfettungskuren beruhen auf Beschränkung der Nahrungszufuhr; reichliche Eiweifszufuhr kann weder die Fettzersetzung erheblich verstärken, noch Eiweifsverlust aufheben, auch dann nicht, wenn die Eiweifszufuhr bis zu 170 g geht. Fette und Kohlehydrate können bei einer Entfettungskur genossen werden, ohne dafs Fettansatz aus ihnen zu befürchten wäre; denn fände ein solcher statt, so müfste bei ungenügender Nahrung der Körper auf Kosten des Eiweifses leben, was bei dessen geringem calorischen Werthe einen viel gröfseren Eiweifsverlust ergeben würde, als der constatirte ist. Fettleibige werden bei Entfettungskuren vermuthlich weniger Eiweifs abgeben, als magere, und bei ihnen wird das Wärmedeficit hauptsächlich auf Kosten des Fettes gedeckt werden.

W. Camerer [1]) hat den *Stoffwechsel* von fünf *Kindern* im Alter von 7 bis 17 Jahren [2]) untersucht.

R. H. Chittenden und J. A. Blake [3]) haben Untersuchungen

---

[1]) Zeitschr. Biol. 24, 141. — [2]) JB. f. 1884, 1475. — [3]) Ber. 1888, 365.

über den *Einflufs des Antimonoxyds auf den Stoffwechsel* angestellt.

L. Bleibtreu[1]) untersuchte die *Gröfse des Eiweifsumsatzes* bei *abnorm gesteigerter Nahrungszufuhr*, indem Er den Stickstoffgehalt vom Harn und Koth einer Patientin bestimmte, welche die Weil-Mitchell'sche Kur gebrauchte. Es ergab sich, dafs der Eiweifsverbrauch während dieser Kur in ganz enormer Weise gesteigert war, während die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen im Kothe nicht über die Norm erhöht erschien.

W. Henneberg[2]) hat bezüglich des *Einflusses des Wasserconsums auf den Nährstoffverbrauch der Thiere* an der Hand bekannter Versuche gezeigt, dafs dadurch die Annahme eines regelmäfsigen Zusammenhanges von Wasserdampfausscheidung und Wasserconsum keineswegs gestützt wird. Bei gleichem Futter nimmt zwar in vier Fällen unter fünf, also in der Regel, die Ausscheidung von Wasserdampf mit zunehmendem Wasserconsum mehr oder weniger zu, im fünften Falle aber ganz erheblich ab. Aufserdem ist das Verhältnifs zwischen Mehrconsum und Mehrausscheidung in den vier Fällen auch nicht annähernd gleich. Uebrigens vertritt Henneberg nach wie vor die Ansicht, dafs die Anreizung des Thieres zu übermäfsigem Wassergenufs seinen Fleisch- und Fettansatz schädigt.

H. Keller[3]) hat an sich eine Untersuchung über den *Einflufs des Aethylalkohols auf den Stoffwechsel des Menschen* durchgeführt, aus der Folgendes hervorgeht: 1. Eine erhebliche diuretische Wirkung am Alkoholtage übereinstimmend mit früheren Autoren. 2. Eine geringe Verminderung der Stickstoffausscheidung am Alkoholtage, was mit Munk's Beobachtungen an Hunden bei Verabreichung von kleineren Gaben übereinstimmt. Diese Verminderung der Stickstoffausscheidung wäre vielleicht aus einer durch den Alkohol bewirkten Störung der Verdauung und Resorption zu erklären, was mit den Versuchen früherer Autoren in Einklang stehen würde. An dem dem Alkoholtage folgenden

---

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. 41, 398. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1124. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 128.

Tage zeigt sich eine leichte Vermehrung der Stickstoffausscheidung, was aus einer nachträglichen Resorption erklärt werden könnte. 3. Die Angabe über vermehrte Phosphorsäureausscheidung kann Keller nicht mit Sicherheit bestätigen, wenn auch eine leichte Schwankung der Werthe vorhanden ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dafs die Versuche Romeyn's[1]) unter ganz anderen Bedingungen angestellt worden sind, nämlich an hungernden Menschen. Die Resultate dieser Versuche verlieren dadurch sehr an Werth, dafs die Versuchsdauer eine sehr kurze war. 4. Die Chlorausscheidung ist nicht unbedeutend vermehrt; diese Vermehrung hängt vielleicht mit der diuretischen Wirkung des Alkohols zusammen.

E. Salkowski[2]) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche A. Kotoff über den *Einfluss der Phenylessigsäure auf den Eiweifszerfall* angestellt hat. Die Ausscheidung des Stickstoffs und der Gesammtschwefelsäure erfahren eine ansehnliche Steigerung; die gebundene Schwefelsäure dagegen zeigt eine Abnahme, die auf eine Verminderung der Fäulnifszersetzung im Darmcanal zu beziehen ist. Die Phenylessigsäure wirkt im Darme antiseptisch.

W. O. Atwater[3]) hat Untersuchungen über die *Ausnutzung des Fischfleisches* im Darmcanale im Vergleiche mit der des Rindfleisches unternommen, welche ergeben haben, dafs Fischfleisch und Rindfleisch in ihrem Nährwerthe sich nicht wesentlich unterscheiden. Es läfst sich daher das Fischfleisch vortrefflich als Eiweifsträger zu den stickstoffarmen Nahrungsmitteln, z. B. zu Kartoffeln, zur Herstellung einer richtigen Nahrung für das Volk verwerthen. Es ist jedoch selbstverständlich, dafs das fettarme Fischfleisch nicht den gleichen Werth besitzt, wie das fette Fleisch des gemästeten Rindes und es wäre mit dem fettarmen Fischfleische wohl kaum eine Ernährung des Menschen denkbar.

E. Bergeat[4]) hat Versuche über die *Ausnutzung* der *Thymus*, *der Lunge* und *der Leber* im Darmcanale des Hundes an-

---

[1]) Onderzoekingen over den invloed van alkohol op den mensch, Amsterdam 1877. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 222. — [3]) Zeitschr. Biol. **24**, 16. — [4]) Daselbst, S. 120.

gestellt, welche ergaben, dafs die Ausnutzung dieser Organe fast eben so gut ist, als die des Fleisches.

J. Rutgers[1]) hat Untersuchungen ausgeführt zur Beantwortung der Frage, ob die *vegetabilischen Eiweifsstoffe* den gleichen *Nährwerth* für den Menschen haben, wie die *animalischen*. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen sind: die animalischen Eiweifsstoffe, welche wir zu geniefsen gewohnt sind, können durch vegetabilische mit dem gleichen Stickstoffgehalte ersetzt werden, ohne dafs die Stickstoffbilanz sich wesentlich dadurch ändert. Bohnen und Erbsen belästigen den Darmtractus sehr, sowohl durch gasförmigen, als durch festen Inhalt; Fleisch und Reis dagegen in beiden Hinsichten sehr wenig. Es folgt daraus eine Anzahl Contraindicationen wider eine ausschliefslich vegetabilische Diät. Die Acidität des Magens, sowie die des Urins ist beträchtlich geringer bei ausschliefslich vegetabilischer, als bei der Diät, welche Fleisch enthält. Milch, wenn nicht ausschliefslich als Nahrung genommen, kann auch von Erwachsenen vollständig verdaut werden. Die Frage nach dem Kostenunterschied der Fleisch enthaltenden Nahrung und der ausschliefslich vegetabilischen Nahrung wird lediglich beherrscht durch die Frage nach den Kosten für die Heizung des Ofens. — Die Mittelwerthe von Moleschott für den täglichen Bedarf an Nahrungsstoffen sind auch für das Klima in Rotterdam nicht zu niedrig gewählt. — Die modificirte Methode der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[2]) ist nicht nur für Urin und Milch, sondern auch für Fäces zuverlässig. — Die Methode von Pflüger und Bohland, den Stickstoffgehalt des menschlichen Harns schnell annäherungsweise zu bestimmen, liefert auch nach Rutger's Erfahrungen, namentlich für harnstoffreichen Harn, bessere Resultate, als die verbesserte Liebig'sche Methode.

W. v. Knieriem[3]) hat die Versuche von Weiske[4]) über die *eiweifssparende Wirkung der Cellulose* einer Kritik unterzogen, durch die Er zu dem Schlusse gelangt, dafs diese Ver-

---

[1]) Zeitschr. Biol. **24**, 351. — [2]) JB. f. 1883, 1585 f. — [3]) Zeitschr. Biol. **24**, 293. — [4]) JB. f. 1884, 1762.

suche nicht die Werthlosigkeit der Cellulose als Nährstoff beweisen, dafs dieselbe vielmehr wie bisher als Nährstoff von hoher Bedeutung angesehen werden mufs.

H. Weiske[1]) unterzieht diese Frage einer neuen Besprechung und hält Seine Behauptung, dafs die *Cellulose* keine dem Stärkemehl und anderen verdaulichen Kohlehydraten analoge, eiweifsersparende Wirkung besitzt, vollständig aufrecht.

M. Hanriot und Ch. Richet[2]) haben den *Einflufs verschiedener Nahrung auf die Fixation und Elimination des Kohlenstoffes*, ferner *auf den respiratorischen Gasaustausch* untersucht.

J. Geppert und N. Zuntz[3]) haben Experimentaluntersuchungen über die *Regulation der Athmung* durchgeführt, deren Resultat Sie in dem einen Satze zusammenfassen: Bei der Muskelarbeit entstehen Substanzen, welche in das Blut übergehen und direct das Athemcentrum reizen.

O. Nasse und A. Heffter[4]) unterscheiden mehrere Arten der *Oxydationsvorgänge im thierischen Organismus*. Bei der *directen Oxydation* werden die Stoffe durch neutralen Sauerstoff ohne Mitwirkung irgend einer Kraft, die Wärme ausgenommen, oxydirt. Die *primäre Oxydation* vollzieht sich in der Weise, dafs zunächst Kräfte, welche dem Organismus, resp. dem Protoplasma eigenthümlich sind, die complicirten Atomcomplexe lockern oder spalten, worauf die Aufnahme des Sauerstoffes erfolgt. Die *secundäre Oxydation* erfolgt durch die Wirkung der einzelnen Sauerstoffatome, welche bei beliebigen Oxydationsprocessen disponibel werden. Durch Thierversuche wurde nachgewiesen, dafs durch die Verbrennung von Fett im Organismus die secundäre Oxydation befördert wird.

J. Loeb[5]) hat den *Einflufs des Lichtes* auf die *Oxydationsvorgänge im thierischen Organismus* an der Hand des Thierexperimentes studirt.

J. Bernstein[6]) hat Untersuchungen über die *Sauerstoffzehrung der Gewebe* ausgeführt. Er schüttelte überlebende,

---

[1]) JB. f. 1884, 1762. — [2]) Compt. rend. **106**, 419, 496. — [3]) Pflüger's Arch. Physiol. **42**, 189. — [4]) Daselbst **41**, 378. — [5]) Daselbst **42**, 393; Biederm. Centr. **17**, 536. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1084.

abgetrennte Organe mit dem Blute desselben Thieres zusammen und bestimmte mit dem Spectroskope, wann das Blut durch das Gewebe vollständig reducirt war. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffzehrung des lebenden willkürlichen Muskels vom Frosch = 100 gesetzt, ist die der *Leber* = 81,97, der glatten *Muskeln* 72,4, der *Magenschleimhaut* 57,05, der äufseren *Haut* 54,05, des wärmestarren Muskels 16,2 und des Muskels von 100° = 5,64. Aehnliche Versuche wurden mit Warmblütern unternommen. Besonders auffallend unter den hier gefundenen Werthen ist die hohe Zahl der *Nierenrinde*, deren Reductionsvermögen sogar gröfser ist als das der Muskeln. Es spricht dies dafür, dafs die excretorische Thätigkeit der Nierenzellen von einem eigenen lebhaften Stoffwechsel begleitet sein dürfte. Wahrscheinlich hat auch das Gehirn im lebenden Zustande ein sehr starkes Reductionsvermögen.

Versuche von C. Clar[1]) über den *Einflufs des Natriumcarbonates auf die Stickstoffausscheidung* beim Menschen haben gelehrt, dafs weder gröfsere Dosen von Natriumdicarbonat auf die Stickstoffausscheidung durch den Harn, noch die üblichen Dosen eines alkalischen Säuerlings auf die Harnsäureausscheidung einen wesentlichen und bleibenden Einflufs ausüben und dafs nur beim Diätwechsel eine geringe, vorübergehende Vermehrung der Ausscheidung eintritt.

A. P. Fokker[2]) zeigt durch Versuche, dafs *Protoplasma* auch bei Gegenwart von Chloroform aus *Zucker* Säure, aus *Amylum* Zucker bildet, während die Entwickelung der sogenannten Hämatocyten nicht eintritt; die Bildung der letzteren ist ein Beispiel von Heterogenese.

E. Pflüger[3]) hat in einem Aufsatze die synthetischen *Processe* und die *Bildungsart des Glycogens* im thierischen Organismus besprochen.

H. Girard[4]) hat Untersuchungen über die *postmortale*

---

1) Chem. Centr. 1888, 1084. — 2) Compt. rend. 106, 1624. — 3) Pflüger's Arch. Physiol. 42, 144; Biederm. Centr. 17, 538. — 4) Pflüger's Arch. Physiol. 41, 294.

Zuckerbildung in der Leber angestellt, welche Ihn zu folgenden Resultaten, die von denen Seegen's[1]) abweichen, führten: 1. Die Leber wandelt post mortem einen grofsen Theil des in ihren Zellen vorhandenen *Glycogens* in Zucker um und hat die Fähigkeit, Zucker aus Glycogen zu bilden, nicht verloren, wenn sie auch im Leben durch eine Krankheit des Thieres ihres Glycogens vollständig beraubt wurde. 2. Die Gegenwart von Blut befördert die Umwandlung in der Leber sehr bedeutend. 3. Andere mit stagnirendem Blute durchtränkte thierische Gewebe wandeln das in ihnen enthaltene oder künstlich beigebrachte Glycogen ebenfalls post mortem in Zucker um. 4. Eine durch irgend welche Krankheit glycogenfrei gewordene Leber bildet von sich aus keinen Zucker. 5. Die Leber besitzt post mortem nicht die Fähigkeit, Pepton in Zucker umzuwandeln.

In einem Aufsatze: Aphoristisches über *Zuckerbildung in der Leber* wendet sich J. Seegen[2]) gegen die obigen Schlufsfolgerungen Girard's und vertheidigt Seine[1]) früheren Angaben.

J. Seegen[3]) bespricht den *Einflufs von Chloroform, Morphin und Curare* auf *Zuckerbildung und Zuckerumsetzung*. Alle drei Substanzen hemmen die Zuckerbildung in der Leber und die Zuckerumsetzung im Thierkörper, nur im Bereich des Darmtractes ist sie wenig gehemmt. Der Harn nach Morphium-, sowie Curarevergiftung erwies sich zuckerhaltig.

Derselbe[4]) hat nachgewiesen, dafs sowohl der überlebende *Muskel*, als das *sauerstoffhaltige Blut* im Stande sind, *Glycogen in Zucker umzuwandeln.*

R. Lépine und Porteret[5]) haben den *Einflufs von Antipyreticis auf den Glycogengehalt der Leber und des Muskels* untersucht. Bei Einführung von *Antipyrin* findet man in der Leber der Versuchsthiere mehr Glycogen, dagegen weniger Zucker. Das Antipyrin ist demnach der Umwandlung des Glycogens in Zucker hinderlich. Bei subcutaner Application von Antipyrin und Acetanilid trat eine Vermehrung des Muskelglycogens auf.

---

[1]) JB. f. 1885, 1833. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. **41**, 515. — [3]) Chem. Centr. 1888, 630. — [4]) Ber. 1888, 22. — [5]) Compt. rend. **106**, 1023; **107**, 416.

G. Fütterer[1]) hat in einem Falle von *Diabetes mellitus* die *Gefäfse der Hirnrinde* mit *Glycogen* angefüllt gefunden, das auf embolischem Wege dahin gelangt sein kann.

N. Juvalta[2]) hat zur Beantwortung der Frage, ob der *„Benzolkern“ im Thierkörper zerstörbar* sei, einen Hund mit bekannten Mengen von *Phtalsäure* gefüttert und hierauf in Harn und Koth die ausgeschiedene Phtalsäure bestimmt, wobei sich ein Deficit ergab. Er schliefst daraus, dafs der Benzolkern der Phtalsäure im Organismus des Hundes wahrscheinlich zerstört wird.

A. Cramer[3]) hat Beiträge zur Kenntnifs des *Glycogens* geliefert, welche Er in folgenden Sätzen zusammenfafst: 1. Frisch getödtete Thiere und abgestorbene menschliche Früchte lassen sich so halbiren, dafs die zu Tage tretenden Gewichtsdifferenzen für die Glycogenbestimmung beider Körperhälften nicht in Betracht kommen. 2. Das von R. Külz[4]) ausgearbeitete Kaliverfahren liefert auch bei Bewältigung grosser Massen Resultate, die, was Genauigkeit anbelangt, allen Anforderungen genügen. 3. Die experimentelle Bestätigung der zwar plausiblen, aber bisher nicht bewiesenen Annahme, dafs der Glycogengehalt der *Muskulatur* beider Körperhälften unter normalen Verhältnissen gleich ist, liefert einen neuen Beleg für die Zuverlässigkeit der Kalimethode und gestaltet die Bestimmung des Gesammtglycogenbestandes eines Individuums wesentlich kürzer, leichter und billiger. Eine noch weitere Abkürzung könnte eine solche Bestimmung dadurch erfahren, dafs nur in der Hälfte oder dem Drittel der Lösung, die aus dem Zerkochen der Muskulatur mit verdünnter Kalilauge resultirt, der Glycogengehalt ermittelt wird. 4. Gleichzeitig ausgeführte Bestimmungen des Glycogengehaltes von Stücken derselben *Leber* lassen aufs Neue die Vorstellung, dafs das Leberglycogen im Ganzen gleichmäfsig vertheilt ist, durchaus gerechtfertigt erscheinen. Man kann somit, wenn es sich darum handelt, den Glycogengehalt grofser Lebern zu ermitteln, nur ein Stück

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1183. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 26. — [3]) Zeitschr. Biol. 24, 67. — [4]) JB. f. 1881, 1039, 1213.

derselben verarbeiten und aus dem Glycogengehalt desselben den der ganzen Leber berechnen. 5. Befunde, welche den Glycogengehalt der Organe menschlicher Früchte betreffen, stehen im besten Einklange zu der schon von Böhm und Hoffmann gemachten Wahrnehmung, dass bei der Bestimmung des Glycogengehaltes eines Individuums nur Leber und Muskulatur zu berücksichtigen sind. 6. Durch zahlreiche vergleichende Bestimmungen ist der Beweis erbracht, dafs die optische *Bestimmung* des Glycogens kaum hinter den Gewichtsbestimmungen zurücksteht. 7. Wässerige Glycogenlösungen können ohne erhebliche Verluste im Soxhlet'schen Dampftopfe während sechs Stunden einem Drucke von 3 Atmosphären ausgesetzt werden. 8. Blutwärme setzt den Glycogengehalt vom Körper getrennter Muskeln innerhalb vier Stunden sehr erheblich herab. 9. Die Angabe, dafs der Glycogengehalt verschiedener Muskelgruppen procentisch verschieden sein kann, beruht zwar auf Bestimmungen, die mit unzureichender Methodik ausgeführt wurden, erweist sich aber trotzdem, wie die nach dem Kaliverfahren von Külz ausgeführten Bestimmungen ergeben haben, als durchaus richtig. 10. Der procentische Glycogengehalt des Herzmuskels ist weit geringer, als der der Körpermuskulatur. 11. Der procentische Glycogengehalt verschiedener Stücke eines und desselben *Herzens* ist verschieden, so dafs auch bei grösseren Thieren das ganze Organ zur Bestimmung verwendet werden mufs. 12. Aus der *Haut* eines während der Geburt abgestorbenen Kindes, wie aus dem *Knorpel* eines Rindsembryos wurde absolut reines Glycogen dargestellt.

E. Neifser[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs des *Glycogens* geliefert. Der *Haarschaft* ist im Bereich der Wurzelscheiden von einem Mantel glycogenreicher Zellen umgeben, dagegen selbst, wie die Haarzwiebel, stets frei von Glycogen. Durch Fütterungsversuche an Mäusen wurde der Einflufs von 80 verschiedenen Substanzen auf das Leberglycogen untersucht.

D. Baldi[2]) hat einigen Beobachtungen über die *Verbreitung*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1083. — [2]) Daselbst, S. 978.

des Jecorins[1]) *im thierischen Organismus* mitgetheilt; Er fand dasselbe in Kaninchenleber, Rindermilz, Menschenhirn und Pferdemuskel; es scheint ein ständiger Begleiter des Lecithins zu sein. Da das Jecorin phosphorhaltig ist und reducirend wirkt, so kann es beim Nachweis von Lecithin und Zucker zu Täuschugen Anlafs geben.

A. Gautier und L. Mourgues[2]) haben im *Leberthran* einen neuen Körper gefunden, den Sie *Morrhuinsäure* nennen; derselbe ist krystallinisch, löst sich in heifsem Wasser, in Alkohol wie Aether und entspricht der Formel $C_9H_{13}NO_3$. Die Morrhuinsäure verhält sich einerseits wie eine Säure, indem sie sich mit Basen zu Salzen verbindet, andererseits wie eine Base, indem sie sich mit Salzsäure vereinigt und ein Platindoppelsalz giebt. Nach Versuchen, bei welchen die Einwirkung von Alkalien einerseits, von Kaliumpermanganat andererseits studirt wurde, gehört die Morrhuinsäure zu den Pyridin-Derivaten.

E. Gilson[3]) ist durch eine Untersuchung über das *Lecithin* bezüglich dessen Constitution zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Lecithin entsteht freie Phosphorsäure, während verdünnte Alkalien Glycerinphosphorsäure liefern. 2. Lecithin wird durch verdünnte Säuren nur sehr langsam angegriffen. 3. Es wird durch verdünnte Alkalien viel schneller und energischer zersetzt. 4. Es ist nicht als Salz der Disteraringlycerinphosphorsäure, sondern als eine ätherartige Verbindung anzusehen. Bei der Bearbeitung des Lecithins kann seiner leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien halber hierauf nie Rücksicht genug genommen werden.

O. Liebreich[4]) hat eine Note über die *biologische Function des Lanolins* veröffentlicht. Das Lanolin ist in den Keratinstoffen enthalten und dürfte in den Keratingeweben gebildet werden. Es spielt bei den Thieren dieselbe Rolle, wie das Wachs bei den Pflanzen. Das Lanolin besitzt die merkwürdige Eigenschaft, mehr als sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen.

---

[1]) JB. f. 1886, 1839. — [2]) Compt. rend. 107, 740. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 585. — [4]) Compt. rend. 106, 1176.

G. Bruylants[1]) ist der Ansicht, dafs die *Sulfocyanwasserstoffsäure* im *thierischen Organismus* aus den *Eiweifskörpern* entsteht.

L. Brieger[2]) hat das *Vorkommen von Tetanin* in den Muskeln und der Haut eines Armes, welcher einem an Tetanus verstorbenen Arbeiter noch bei Lebzeiten amputirt war, constatirt.

G. Tamman[3]) hat Untersuchungen über das Vorkommen des *Fluors in Organismen* angestellt. Im *Hühnerei* ist das Fluor ungleichmäfsig vertheilt; die Schale enthält sehr wenig davon, etwas mehr das Eiweifs, am meisten der Dotter. Im *Gehirn* eines Kalbes, in der *Milch* und dem *Blute* einer Kuh wurde Fluor gefunden. Auf die Pflanzen wirken die Salze der Fluorwasserstoffsäure, sowie der Kieselfluorwasserstoffsäure selbst in grofser Verdünnung giftig. Behandelt man die Verbindung von Kalkphosphat und Kalkcarbonat mit Lösungen von Fluoriden, so werden diese letzteren aufgenommen, und so könnte man sich auch die Aufnahme des Fluors durch die Knochensubstanz aus dem Blute denken.

W. Gleifs[4]) hat Experimente am Frosch und an der Kröte über die *Säurebildung* des *Muskels* bei dessen Thätigkeit ausgeführt. Es hat sich ergeben, dafs unter sonst völlig gleichen Bedingungen der sich langsamer zusammenziehende Krötenmuskel regelmäfsig weniger Säure entwickelte, als der schneller arbeitende Froschmuskel.

R. Moscatelli[5]) hat nachgewiesen, dafs die in der *Thymus-* und *Thyreoidea-*Drüse enthaltene Milchsäure *Paramilchsäure* ist.

C. Th. Mörner[6]) hat die Ergebnisse *histochemischer Beobachtungen über die hyaline Grundsubstanz des Trachealknorpels* mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dafs diese aus mindestens zwei verschiedenen Substanzen besteht, welche von einander räumlich gesondert liegen und morphologisch verschiedene Theile darstellen.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 529. — [2]) Daselbst, S. 1105. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 322. — [4]) Pflüger's Arch. Physiol. **41**, 69. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 416; Gazz. chim. ital. **18**, 266. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 396.

W. P. Mason[1]) hat den *Aschengehalt der Knochen* von Individuen verschiedenen Alters bestimmt und auch Untersuchungen über die *Festigkeit* dieser *Knochen* ausgeführt.

J. G. Mc. Kendrick[2]) hat einen Vortrag *über Blutgase* und deren Beziehung zur *Athmung* gehalten.

Ch. E. Quinquaud[3]) hat den *Einflufs des Rückenmarkes auf die Zusammensetzung des Blutes und auf den Stoffwechsel* studirt.

L. C. Wooldridge[4]) hat die Veränderungen des *Fibrinogens* und des *Fibrins* bei der *Verdauung* untersucht. Wird Fibrinogen in verdünnter Säure gelöst und die Lösung nach Zusatz von Pepsin einige Stunden auf 37° erwärmt, so entsteht ein Niederschlag, der sich weder bei fortgesetzter Verdauung, noch in verdünnter Säure, dagegen leicht in verdünnten alkalischen Lösungen löst. Beim Verbrennen hinterläfst er eine sauer reagirende Asche, welche viel Phosphorsäure enthält, die von Lecithin herstammt. Der Niederschlag enthält auch Eisen, das ihm durch salzsäurehaltigen Alkohol nicht entzogen werden kann. Fibrin wird von künstlichem Magensaft vollständig gelöst, wenn es rein ist. Dieser Unterschied in dem Verhalten der beiden Körper wird von Wooldridge als ein Beweis dafür angesehen, dafs die Beziehungen zwischen *Lecithin* und *Eiweifs*substanz in beiden Fällen verschieden sind.

W. D. Halliburton[5]) ist durch neue Untersuchungen über die *Blutgerinnung* zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die Lymphzellen liefern bei ihrer Zersetzung ein Globulin, welches *Zellglobulin* genannt wird; diesem kommen die Eigenschaften zu, welche man bisher dem Fibrinfermente zugeschrieben hat. 2. Das aus dem getrockneten Alkoholpräcipitate des Blutserums extrahirte Fibrinferment erwies sich als ein Globulin mit den Eigenschaften des Zellglobulins. 3. Das aus gewaschenem Blutgerinnsel durch Salzlösung extrahirte Fibrinferment ist Zellglobulin. 4. *Serum-*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1387. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 154, 171. — [3]) Ber. 1888, 258. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 367. — [5]) Daselbst 44, 120, 255.

globulin, aus Hydroceleflüssigkeit dargestellt, besitzt keine fibrinoplastischen Eigenschaften. 5. Serumglobulin, aus Serum bereitet, hat bemerkenswerthe fibrinoplastische Eigenschaften, weil es aus Plasmaglobulin und Zellglobulin besteht, welches letztere von den zu Grunde gegangenen weifsen Blutkörperchen herrührt. Die Ursache der Blutgerinnung ist erstlich in dem Untergange der weifsen Blutzellen zu suchen, diese setzen das Zellglobulin in Freiheit, welches als Formel wirkt und das Fibrinogen in Fibrin umwandelt, wobei es nicht in das Fibrin eintritt.

Derselbe unterwarf auch die Theorie der Blutgerinnung, welche Wooldridge[1]) aufgestellt hat, einer eingehenden Kritik und erklärte dieselbe als unhaltbar. — Daraufhin vertheidigte L. C. Wooldridge[2]) Seine Versuche und seine Theorie, betreffend die *Blutgerinnung*.

F. Krüger[3]) hat zur Prüfung der Theorie über *Blutgerinnung* von Wooldridge[4]) eine Untersuchung angestellt, deren Ergebnisse Er in einem Aufsatze: Zur Frage über die *Faserstoffgerinnung* im Allgemeinen und die *intravasculäre Gerinnung* im Speciellen niederlegte; dieselben lauten: 1. Es ist eine nicht zu leugnende Thatsache, dafs bei der Faserstoffgerinnung des Blutes, sei es aufserhalb, sei es innerhalb des Gefäfssystems, die farblosen Blutkörperchen die Hauptrolle spielen. 2. Wie die farblosen Blutkörperchen wirkt jedes Protoplasma, sei es ursprüngliches oder modificirtes, sei es thierisches oder pflanzliches. 3. Die thrombosirende Wirkung des flüssigen Theiles des ausgeprefsten Lymphdrüsensaftes ist entweder gleich Null oder doch nur sehr unbedeutend; aber auch diese unbedeutenden Wirkungen berechtigen nicht zu einer Schlufsfolgerung im Sinne Wooldridge's, weil es, wenigstens in den von Krüger angestellten Versuchen, durchaus unmöglich war, die ausgeprefste Lymphdrüsenflüssigkeit ganz von aufgeschwemmten Zellen und Zelltrümmern zu befreien. 4. Eine Extraction der Zellen seitens der natürlichen Zwischenflüssigkeit erscheint zwar möglich, da aber die

---

[1]) JB. f. 1886, 1841. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 282. — [3]) Zeitschr. Biol. 24, 189. — [4]) JB. f. 1886, 1841.

letztere sehr concentrirt ist, und selbst von destillirtem Wasser ungeheure Quantitäten erforderlich sind, um die Zellen in Bezug auf ihre hierher gehörigen wirksamen Stoffe in einigermafsen bemerkbarer Weise zu erschöpfen, so wird jene Extraction wohl thatsächlich gleich Null sein. Wenn wir in der Blutflüssigkeit nun doch stets einen, wenn auch geringen Gehalt an jenen wirksamen Stoffen, und zwar gelöst, finden, so erscheint es viel wahrscheinlicher, dafs sie durch Zerfall und Auflösung der farblosen Blutkörperchen intra vitam, als dafs sie durch Extraction seitens des hochconcentrirten Blutplasma dorthin gelangt sind.

L. C. Wooldridge[1]) bemerkte zu obiger Abhandlung von F. Krüger, dafs Er nie geleugnet habe, dafs Leucocyten die Fähigkeit besitzen, extravascular *Plasma* zum Gerinnen zu bringen, diese Fähigkeit verlieren sie aber im kreisenden *Blute*. Daraus folge, dafs die Wirkung von zelligen Massen auf Plasma nicht als ein Beweis herangezogen werden könne für die Betheiligung weifser Blutzellen an der Gerinnung.

O. Silbermann[2]) hat Untersuchungen ausgeführt über die *gerinnungserregende Wirkung* gewisser *Blutgifte*, wie chlorsaures Natrium, Glycerin, Pyrogallussäure.

G. Hüfner[3]) hat neue Versuche[4]) über die *Tension des Sauerstoffes im Blute* und in *Oxyhämoglobinlösungen* mit einem verbesserten Apparate angestellt. Nach denselben dürfte für eine Temperatur von 34 bis 35° bei einem Sauerstoffdrucke von 62 bis 63 mm, also bei einem Atmosphärendruck von ca. 300 mm die Grenze wohl erreicht sein, von wo ab aufwärts die Dissociation des Oxyhämoglobins ein Ende hat. Bei 78 mm Sauerstoffdruck, d. h. bei etwa 370 mm Atmosphärendruck ist diese Grenze offenbar schon entschieden überschritten. Diese Versuche wurden mit etwa achtprocentigen Hämoglobinlösungen angestellt. Weitere Versuche, bei denen Hämoglobinlösungen von 16 Proc. und darüber verwendet wurden und bei denen man auch auf höhere Temperaturen ging, ergaben, dafs die Druckgrenze der

---

[1]) Zeitschr. Biol. 24, 562. — [2]) Chem. Centr. 1888, 801. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 568; 13, 285. — [4]) JB. f. 1881, 1044.

Dissociation bei Temperaturen, die um 39° herum schwanken, höher gerückt ist und dafs concentrirte Lösungen bei Temperaturen noch Sauerstoff ausgeben, bei welchen dies verdünnte Lösungen nicht mehr leisten. Aus allen neuen Versuchen geht hervor, dafs ein ein für alle Male bestimmter, von der Menge unzersetzter Substanz unabhängiger Sauerstoffdruck als Grenze für die *Dissociation* des gelösten *Oxyhämoglobins* gar nicht existirt, wohl aber, dafs innerhalb der Grenzen von Temperatur und Concentration, welche allein für das Leben der Warmblüter in Betracht kommen können, jener Grenzdruck des Sauerstoffes kaum erheblich mehr betragen dürfte, als 75 mm Quecksilber, entsprechend 358 mm Luftdruck. Die Höhengrenze, bis zu welcher das Leben von Warmblütern noch möglich ist, schätzt Hüfner auf 5500 m. Die Ergebnisse von Hüfner's Versuchen stehen mit jenen anderer Experimente, nach denen eines der sichersten Mittel, die Athmung in höheren verdünnteren Luftregionen zu ermöglichen, gerade die Erwerbung hämoglobinreicheren Blutes wäre, in scheinbarem Widerspruche, den Hüfner aufzuklären verspricht. — Zum Schlusse machte Er noch einige Bemerkungen über die Berechtigung und physiologische Verwerthung von physikalischen, den angeführten analogen Experimenten.

N. Gréhant[1]) hat das *Verhalten des Kohlenoxyds gegen Blut* untersucht. Er stellte vergleichende Blutuntersuchungen an einem normalen Hunde und an einem solchen, der Luft mit 1 pro Mille Kohlenoxyd geathmet hatte, an, und fand in 100 ccm Blut:

	Normales Blut	Kohlenoxydblut
Kohlensäure	47	50
Sauerstoff	27	14,2
Stickstoff	1,5	1,5.

Aus dem Kohlenoxydblut konnten durch Behandeln mit Essigsäure 14,4 ccm Kohlenoxyd gewonnen werden.

F. Krüger[2]) hat Versuche über die *ungleiche Resistenz des Blutfarbstoffes verschiedener Thiere* gegen zersetzende Agentien ausgeführt; es diente dazu das Hämoglobin des Hunde- und

[1]) Compt. rend. 106, 289. — [2]) Zeitschr. Biol. 24, 318.

Pferdeblutes; zersetzt wurde dasselbe durch Essigsäure und durch Natronlauge. Es haben sich folgende Resultate ergeben: 1. Die Widerstandskraft des Hunde- und Pferdehämoglobins gegen die zersetzenden Einflüsse der Essigsäure und Natronlauge ist, wie bereits Körber gefunden, eine sehr verschiedene; die von Letzterem angewendete Methode hat ihn also nicht zu falschen Resultaten geführt; mithin wird es also auch mit den übrigen, andere Hämoglobinarten betreffenden Befunden Körber's seine Richtigkeit haben. 2. Diese Verschiedenheit der Widerstandskraft ist durch die chemische Beschaffenheit der Hämoglobine selbst bedingt. 3. Der Unterschied zwischen der Zersetzlichkeit des Hunde- und Pferdehämoglobins wächst mit der Quantität des Zersetzungsmittels. Wenigstens gilt dies von Mischungen, in welchen 0,5 bis 1,5 ccm zehnprocentigen Essigs resp. 0,25 bis 1 ccm zehnprocentiger Natronlauge auf 40 ccm einer Hämoglobinlösung von circa 0,125 Proc. kommen. 4. Innerhalb der Grenzen dieser Mischungsverhältnisse erwies sich die Natronlauge als stärker wirkendes Reagens.

A. Hénocque[1]) hat die Aenderungen in der Geschwindigkeit der *Reduction des Oxyhämoglobins* beim *gesunden* und *kranken Menschen* bestimmt.

A. Hénocque und G. Baudouin[2]) haben die *Aenderungen der Menge und der Geschwindigkeit der Reduction des Oxyhämoglobins* beim *Typhus* bestimmt.

A. Jaquet[3]) hat das *Hundeblut-Hämoglobin* analysirt. Er stellt die gefundenen Werthe mit denen des Pferdeblut-Hämoglobins, wie sie Zinoffsky[4]) fand, zusammen:

	Pferd	Hund
C	51,15	53,91
H	6,76	6,62
N	17,94	15,98
S	0,39	0,542
Fe	0,335	0,333
O	23,43	22,62

[1]) Compt. rend. 106, 146. — [2]) Daselbst, S. 1245. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 285. — [4]) JB. f. 1885, 1834.

Sczelkow[1]) hat einen Beitrag zur *Spectrophotometrie des Blutes* geliefert, indem Er die photometrischen Constanten des *Pferdeblut-Hämoglobins* bestimmte. Er fand $A_0 = 0{,}00150421$, $A'_0 = 0{,}00112545$, daraus ist $\frac{A_0}{A'_0} = 1{,}336$. Diese Zahlen stimmen mit den von Otto[2]) erhaltenen sehr gut überein.

F. Krüger[3]) hat nachgewiesen, dafs das *Absorptionsverhältnifs* des *Oxyhämoglobins* zunimmt, wenn letzteres umkrystallisirt wird, sodafs z. B. das Absorptionsverhältnifs nach der ersten Krystallisation 0,1266, nach der dritten Krystallisation 0,1372 betrug. Krüger hat ferner beobachtet, dafs das unter Anwendung von Ammoniak bereitete Oxyhämoglobin in Wasser viel leichter löslich ist, als das ohne Ammoniak bereitete Präparat.

E. Salkowski[4]) beschrieb folgende Modification der Hoppe-Seyler'schen *Natronprobe auf Kohlenoxydhämoglobin*: Man verdünnt das zu untersuchende Blut mit destillirtem Wasser auf das 20fache und setzt dann das gleiche Volumen Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht zu. Handelt es sich um Kohlenoxydblut, so wird die Mischung in wenigen Augenblicken zuerst weifslich trübe, dann lebhaft hellroth. Beim Stehen scheiden sich hellrothe Flocken ab, die sich allmählich zusammenballen und eine schwach rosa gefärbte Flüssigkeit zwischen sich lassen, endlich an der Oberfläche sammeln. Genuines Blut wird auf Zusatz des gleichen Volumens Natronlauge schmutzigbräunlich. Nach 24stündigem Stehen hat sich in beiden Fällen der Niederschlag wieder gelöst, beide Proben erscheinen klar und von lebhaft rother Farbe; sie zeigen fast dieselben Absorptionsstreifen, wie Oxyhämoglobinlösungen.

M. Nencki und N. Sieber[5]) haben Ihre[6]) Untersuchungen über das *Hämatoporphyrin* fortgesetzt. Sie stellten dasselbe durch Einwirkung einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Hämin dar; die Elementaranalyse führte zu der

---

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. **41**, 373. — [2]) JB. f. 1883, 1451, 1454. — [3]) Zeitschr. Biol. **24**, 47. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 227. — [5]) Monatsh. Chem. **9**, 115; Wien. Akad. Ber. **97**, 179; Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **24**, 430. — [6]) JB. f. 1886, 1845.

Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$, das Präparat zeigte die schon früher beobachteten Absorptionsstreifen. Von Verbindungen wurde die *salzsaure* $C_{16}H_{18}N_2O_3.HCl$ und die *Natriumverbindung* $C_{16}H_{17}NaN_2O_3.H_2O$ untersucht; aus der letzteren lassen sich durch Doppelzersetzung zahlreiche Metallverbindungen des Hämatoporphyrins herstellen. Das mittelst Bromwasserstoff dargestellte Hämatoporphyrin ist bis auf das sprectroskopische Verhalten von dem mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellten verschieden; das letztere scheint ein Anhydrid des ersteren zu sein. Bei der Bildung des Hämatoporphyrins aus Häminkrystallen müfste eigentlich Wasserstoff frei werden nach der Gleichung $C_{32}H_{31}ClN_4O_3Fe + 2BrH + 3H_2O = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + HCl + H_2$, und doch war bei diesem Processe nie freier Wasserstoff nachzuweisen. Wahrscheinlich wird der bei der Reaction frei werdende Wasserstoff sofort von einem Theile des leicht reducirbaren Hämins aufgenommen. Der früher ausgesprochene Satz, dafs Blutfarbstoff beim Uebergang in Gallenfarbstoff Eisen abspaltet und Wasser aufnimmt nach der Gleichung $C_{32}H_{32}N_4O_4Fe + 2H_2O - Fe = C_{32}H_{36}N_4O_6$, ist durch die Darstellung des Hämatoporphyrins mittelst Bromwasserstoff realisirt; es erscheint ferner auch die einfache ursprüngliche Formel des *Bilirubins*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, als die richtigere. Hämatoporphyrin und Bilirubin zeigen nämlich grofse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten; sie entwickeln beim Erhitzen Pyrrol, sie werden beide, allerdings nicht gleich leicht, durch nascirenden Wasserstoff zu Urobilin reducirt. Hämatoporphyrin, dem Thierkörper einverleibt, wird zum kleinen Theil im Harn unverändert ausgeschieden, zum gröfsten Theil im Organismus zurückgehalten und zugleich zur Hämoglobinbildung verwendet; die Bildung von Gallenfarbstoff findet dabei nicht statt. Allem Anscheine nach bildet die Leberzelle gleichzeitig Hämatoporphyrin und Bilirubin, das erstere wird zur Bildung von Hämoglobin verwendet. Es ist nun sehr wahrscheinlich geworden, dafs im Organismus aus dem Blutfarbstoffe der Gallenfarbstoff entsteht.

Dieselben[1]) haben Ihre[2]) Untersuchungen über die *thieri-*

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24, 17. — [2]) JB. f. 1886, 1846, 1847.

schen Melanine fortgesetzt. Versuche, die *Hippomelaninsäure*[1]) durch Schmelzen des *Hippomelanins* mit Aetzkali rein zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem je nach der Dauer des Schmelzens Präparate von verschiedener Zusammensetzung resultirten und einfachere Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Fettsäuren und deren Nitrile, vielleicht auch Bernsteinsäure entstanden. Es gelang auch nicht, den *schwarzen Farbstoff* der *Rofshaare* als ein chemisches Individuum im reinen Zustande zu isoliren. Das *Melanin* aus den *Tintenbeuteln* der Sepia lieferte leicht die zugehörige *Sepiasäure* von constanter Zusammensetzung; dieselbe ist leicht löslich in Alkalien. Bei der Verarbeitung eines Melanosarkoms der Leber vom Menschen gelang es nicht, *Phymatorhusin*[1]) abzuscheiden, auch der bei morbus Addisonii in der Haut abgelagerte schwarze Farbstoff scheint nicht Phymatorrhusin zu sein.

M. Nencki[2]) und K. A. H. Mörner[3]) polemisiren wegen Ihrer[4]) Aufsätze über die *melanotischen Farbstoffe*. Die betreffenden Aufsätze enthalten nicht die Ergebnisse neuer Untersuchungen.

Filehne[5]) hat beobachtet, dafs *Hämoglobin*, resp. *Hämatin* durch Behandlung mit Phenylhydrazin einige gelbe und rothe Substanzen liefert, welche sich mit Alkali scharlachroth färben, mit salpetriger Säure anders reagiren, als Bilirubin. Werden sie in Chloroform gelöst und mit Salpetersäure überschichtet, so zeigen sie Farbenwechsel von amethystfarben zu blau, blutroth und gelb, resp. rosa zu grün. Dieselben Stoffe entstehen auch bei der Einwirkung von Bilirubin auf Phenylhydrazin. Filehne hebt hervor, dafs diese Thatsachen die Zusammengehörigkeit des Bilirubins und Hämoglobins bekräftigen.

Valentini[6]) hat eine Untersuchung über die *Bildungsstätte des Gallenfarbstoffes beim Kaltblüter* ausgeführt, welche folgende Resultate ergab: 1. Es gelingt bei Winterschildkröten, durch

---

[1]) JB. f. 1886, 1846, 1847. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24, 27, 448. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 229. — [4]) JB. f. 1886, 1846, 1847. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1083. — [6]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 412.

Vergiftung mit *Arsenwasserstoff* Icterus zu erzeugen. 2. In den Leberzellen solcher Thiere findet man einen eisenhaltigen Körper, der auf eine in den Zellen stattfindende Zersetzung des Hämoglobins mit gleichzeitiger Bildung von Gallenfarbstoff bezogen werden muſs. 3. Die weiſsen Blutkörperchen, die nach Naunyn und Minkowski bei Vögeln an der Gallenfarbstoffbildung einen geringen Antheil haben, spielen bei Winterschildkröten bei derselben keine Rolle.

J. Latschenberger[1]) hat Untersuchungen über die *Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoffe* durchgeführt, welche folgende Ergebnisse lieferten: Der Gallenfarbstoff, resp. dessen Muttersubstanz (*Choleglobin*) geht aus dem Blutfarbstoffe hervor bei gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhaltigen Pigmentes (*Melanin*). Die Zerlegung findet in den Geweben auch auſserhalb der Zellen in den Gewebelücken statt. Sowohl in den einzelnen Blutkörperchen, als in den durch Zusammenflieſsen der Oicoide entstandenen Conglomeraten tritt diese Spaltung des Hämoglobins in eisenfreie Pigmente (Choleglobine) und in eisenhaltige Pigmente (Melanin) ein; sie ist bei den Blutkörperchen insofern eine unregelmäſsige, als sie in einzelnen sehr frühzeitig, und in anderen sehr spät eintritt, welche Thatsache augenscheinlich durch die Verschiedenheit des Alters der einzelnen rothen Blutkörperchen bedingt ist; bei krystallisirtem Hämoglobin besteht ein solcher Zeitunterschied in der Spaltung der einzelnen Theile der injicirten Masse nicht. Die rothen Blutkörperchen machen im kreisenden Blute dieselben Veränderungen durch, welche eben beschrieben wurden.

J. L. Prevost und P. Binet[2]) haben Versuche angestellt über die *Wirkung* von *Medikamenten* auf die *Gallensecretion* und über die *Ausscheidung* dieser *Medikamente durch die Galle.*

E. Salkowski[3]) berichtete über die *spontane Zersetzung* des *Bilirubins*, welche Er an einem stark ictorisch gefärbten Harn beobachtete, nachdem derselbe längere Zeit unter Auftreten der

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 52; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 15. — [2]) Compt. rend. 106, 1690. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 227.

ammoniakalischen Gährung sich selbst überlassen geblieben war. Es gelang nicht, aus diesem Harn unverändertes Bilirubin zu gewinnen, es resultirten nur dunkel gefärbte, amorphe Massen. Diese Beobachtung ist von Interesse im Hinblick auf die bei Icterus bisweilen entleerten dunklen Harne, welche die Gallenfarbstoffreactionen nicht geben.

L. Jolin[1]) hat eine Untersuchung der *Säuren* der *Schweinegalle* vorgenommen, deren Ergebnisse Er folgendermafsen zusammenfafst: 1. Die Schweinegalle enthält als hauptsächliche Bestandtheile Natriumsalze von zwei verschiedenen Glycocholsäuren, welche bei der Zersetzung Glycocoll und je eine *Hyocholalsäure* bilden. Aufserdem enthält sie in geringer Menge Natriumsalze von einer, möglicherweise sogar von zwei Taurocholsäuren. 2. Die beiden *Hyoglycocholsäuren* unterscheiden sich vornehmlichst durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in Salzlösungen. Die für die Schweinegalle als charakteristisch angesehene Fällbarkeit derselben mittelst gesättigter Lösungen von neutralen Salzen ist nur in geringem Grade bei den β-hyoglycocholsauren Salzen vorhanden, welche den bedeutendsten Bestandtheil der Galle bilden. 3. Die beiden Hyocholalsäuren zeigen unter sich Verschiedenheiten, die vollständig analog mit denen sind, durch welche die entsprechenden gepaarten Gallensäuren sich von einander unterscheiden. Für die *α-Hyoglycocholsäure* und die entsprechende Cholalsäure hat Jolin die Strecker'schen Formeln $C_{27}H_{43}NO_{6}$ und $C_{25}H_{40}O_{4}$ beibehalten, dagegen entsprechen den β-Säuren nach den analytischen Ergebnissen besser die Formeln $C_{26}H_{43}NO_{5}$ und $C_{24}H_{40}O_{4}$. Indessen hält Er diese Formeln noch nicht für absolut sicher, da es schwer ist, die betreffenden Substanzen in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen. Was die Zusammensetzung der *Hyotaurocholsäure* betrifft, so gründet sich die Aufstellung der Formel $C_{26}H_{45}NSO_{6}$ auf die Annahme, dafs die schwefelhaltige Säure, welche der β-Hyoglycocholsäure beharrlich beigemengt ist, zu dieser in demselben Verhältnisse stehen mufs, wie in der Ochsen-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 512; 13, 205.

galle. Eine der α-Säure entsprechende *α-Hyotaurocholsäure* müfste selbstverständlich die Formel $C_{27}H_{45}NSO_6$ haben.

R. Campani[1]) erhielt bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *Cholalsäure Dyslysin.*

V. v. Zepharovich[2]) hat krystallographische Bestimmungen an einigen Cholesterinderivaten vorgenommen, und zwar an *Cholesteryl-Acetat*, *Bromcholesteryl-Acetat* und *Cholesteryl-Benzoat.*

F. Mylius[3]) hat eine Notiz über die *Darstellung* und die *Zusammensetzung* der *Cholsäure* veröffentlicht. Nach Seinem Verfahren erhält man aus frischer Rindergalle die Säure in kurzer Zeit und leicht rein, und zwar in Verbindung mit Aethylalkohol ($C_{24}H_{40}O_5 . C_2H_6O$). Bezüglich der Zusammensetzung der Cholsäure hält es Mylius wohl für möglich, dafs die Säure 25 Atome C enthält, allein die von Latschinoff[4]) aufgestellte Formel erscheint Ihm doch zu wenig gut begründet.

A. Béchamp[5]) hat folgende Ergebnisse einer Untersuchung über die *Milch* veröffentlicht: 1. Die Milch ist nicht eine Emulsion. Die Milchkügelchen sind nicht einfache Fetttröpfchen, sondern freie Fettbläschen. 2. Die Kuhmilch enthält aufser dem Caseïn andere Eiweifskörper, welche in Verbindung mit Alkalien vorhanden sind. 3. Die Milchgerinnung erfolgt spontan, ohne Mitwirkung von Mikroorganismen.

P. Vieth[6]) theilte die Resultate zahlreicher Analysen von *Milch* und *Milchproducten* mit. Bei der Analyse von 18611 Milchproben ergab sich ein durchschnittlicher Gehalt von 3,82 Proc. Fett, 9,12 Proc. festem Nicht-Fett und ein durchschnittliches spec. Gewicht von 1,0322. Das spec. Gewicht war im August am kleinsten, 1,0315, im November, December und März am gröfsten, 1,0325, der Fettgehalt am gröfsten im September, 4,12 Proc., am kleinsten im April, 3,62 Proc. Der Gehalt an festem Nicht-Fett schwankte zwischen 9,23 Proc. im November und 8,95 Proc. im August. In 342 Fällen wurde der Fettgehalt der Milch vor Ab-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 18, 88. — [2]) Zeitschr. Kryst. 15, 223. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 262. — [4]) JB. f. 1887, 2333. — [5]) Compt. rend. 107, 772. — [6]) Chem. Centr. 1888, 615.

lieferung an die Consumenten einerseits und in den zurückgebrachten, nicht verkauften Mengen andererseits bestimmt; in zwei Fällen war der Fettgehalt der zurückgebrachten Milch um 0,32 resp. 0,34 Proc. gröfser als der der mitgenommenen, in acht betrug das Plus 0,2 bis 0,3 Proc., in zwanzig 0,1 bis 0,2 Proc. Auch in der Zusammensetzung des *Rahms* wurden keine erheblichen Aenderungen der zu Beginn und zum Schlufs des Transports entnommenen Proben bemerkt. Die durchschnittliche Zusammensetzung der *Butter* war 85,14 Proc. Fett, 12,93 Proc. Wasser, 0,9 Proc. Proteïde, 1,03 Proc. Asche; von den Fettsäuren waren 88,08 Proc. unlöslich.

H. Faber [1]) hat über *Veränderungen in der Zusammensetzung der Milch* aus einer sehr grofsen Anzahl von Analysen Folgendes ermittelt. Die Schwankungen in dem Gehalte der Milch an Trockensubstanz beruhen fast ausschliefslich auf entsprechenden Schwankungen des Fettgehaltes. Die Abendmilch enthält mehr Fett und deshalb mehr Trockensubstanz, als die Morgenmilch. Im October und November ist die Milch reicher an Fett und deshalb an Trockensubstanz, als während irgend einer anderen Zeit des Jahres.

W. Schrodt [2]) theilte bezüglich der *Zusammensetzuug der Milch* mit, dafs nach dem Jahresbericht der Versuchsstation zu Kiel die Abendmilch stets fetter war und einen höheren Trockensubstanzgehalt hatte, als die Morgenmilch. Geringerer Milchertrag und gröfserer Gehalt an Fett und Trockensubstanz gehen parallel. Zwischen den einzelnen Monaten kommen Schwankungen im Fettgehalt vor von 2,913 bis 3,822 Proc., in der Trockensubstanz von 11,608 bis 12,985 Proc.

F. Strohmer [3]) untersuchte die in Ungarn und Siebenbürgen häufig verwendete *Büffelmilch* und *Büffelbutter*. Die Milch war amphoter, schmeckte angenehm, roch moschusartig, zeigte die Dichte 1,0319 und enthielt: 81,67 Proc. Wasser, 18,33 Proc. Trockenrückstand, darin 9,02 Proc. Fett, 3,09 Proc. Caseïn, 4,5 Proc. Milchzucker, 0,77 Proc. Asche. Der Stickstoffgehalt war 0,6 Proc.,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 935. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 478.

der Phosphorsäuregehalt 0,3 Proc. Butter und Käse aus Büffelmilch sollen wenig haltbar sein. Eingesalzene *Büffelbutter* ergab bei der Analyse 17,67 Proc. Wasser, 80,98 Proc. Fett, 1,19 Proc. Caseïn und Milchzucker, sowie 0,16 Proc. Asche. Die Acidität für 100 g Butter entsprach 23,43 ccm Normalalkali. Der Schmelzpunkt war 31,3°, der Erstarrungspunkt 19,8°, der Schmelzpunkt der Fettsäuren 37,9°, die Köttstorfer'sche Zahl 222,4 mg KHO, die Reichert-Meifsl'sche Zahl 30,4 ccm Zehntelnormallauge. Die Büffelbutter ist daher von der gewöhnlichen Kuhbutter nicht wesentlich verschieden.

L. F. Nilson[1]) hat Studien über das *Fett der Kuhmilch* veröffentlicht. Die Abendmilch enthält für das ganze Jahr durchschnittlich 0,49 Proc. mehr Fett, als die Morgenmilch. Das *Colostrumfett* ist sehr arm an flüchtigen Fettsäuren. Der Gehalt an flüchtigen Säuren erreicht schon fünf bis sieben Tage nach dem Kalben sein Maximum, hält sich kurze Zeit auf dieser Höhe und nähert sich dann langsam und gleichmäfsig einem am Schlufs der Lactationsperiode liegenden Minimum, ohne dafs Jahreszeit oder Fütterungsänderung auf diese Abnahme Einflufs üben. Nilson glaubt, dafs der Gehalt an leicht schmelzbaren Glyceriden und die dadurch bedingten Eigenschaften des Butterfettes nicht von der Fütterung abhängen, dafs der Unterschied zwischen Sommer- und Winterbutter hauptsächlich darin zu suchen sei, dafs die Kühe sich zur Zeit der Grünfütterung meist in den ersten Stadien der Lactationsperiode befinden. Die Individualität beeinflufst die Beschaffenheit des Milchfettes im hohen Grade. Nilson empfiehlt, die Milch altmilchender Kühe, das Colostrum und die Milch der Individuen, welche wenig flüchtige Säuren enthält, von der Butterbereitung auszuschliefsen. Mit eintretender Brunst ist eine Depression im Gehalt an flüchtigen Säuren nachzuweisen. Einen eigenthümlichen Einflufs schreibt Nilson Beleuchtungsverhältnissen zu. Das Fett der Morgenmilch während der Monate November bis März ist reicher an flüchtigen Säuren, als das Fett der Abendmilch; im April verschwindet der Unterschied, im Frühjahr und Sommer ist er sehr klein.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 641.

Soxhlet [1]) theilte mit, dafs Th. Henkel im eiweifsfreien Serum der *Kuhmilch Citronensäure* nachgewiesen habe. 1 Liter Milch liefert 0,9 bis 1,1 g Citronensäure. Eine gute Milchkuh giebt täglich so viel Citronensäure, als in zwei bis drei Citronen enthalten ist. In Bayern werden mit der Milch der Kühe jährlich 40 000 Centner Citronensäure producirt, entsprechend 400 Millionen Stück Citronen. Die in condensirter Milch häufig vorkommenden Concretionen bestehen aus fast reinem, citronensaurem Kalk. — Die *Frauenmilch* enthält keine Citronensäure.

O. Hammarsten [2]) hat bei der Untersuchung des *Kefir* gefunden, dafs derselbe das Caseïn im ausgefällten, ungelösten Zustande und von Pepton nur Spuren enthält. Bei der Kefirbildung geht Milchsäurebildung und Alkoholgährung vor sich, das Caseïn wird dabei nicht vermindert, dagegen scheint eine deutliche Abnahme des Lactalbumingehaltes stattzufinden. Wirkliches, durch Ammonsulfat nicht fällbares Pepton konnte Hammarsten im Kefir nicht nachweisen; der gewöhnlich als Pepton bezeichnete Kefirbestandtheil erwies sich als ein Gemisch von Hemialbumose mit einem Eiweifskörper, der wahrscheinlich durch Wärme verändertes Caseïn oder Albumin ist. Kefir aus gekochter Milch enthält nicht mehr Peptonsubstanz, als Kefir aus ungekochter Milch. Das *Kefircaseïn* ist vom gewöhnlichen Caseïn nicht wesentlich verschieden, es ist als eine besonders leichtlösliche Caseïnmodification anzusehen und seine leichte Verdaulichkeit beruht vielleicht nur auf der feinen Vertheilung. Hammarsten hält es für fraglich, ob der Kefir wesentliche Vorzüge vor gewöhnlicher saurer, durch Schütteln fein vertheilter, mit Alkohol versetzter und mit Kohlensäure imprägnirter Milch besitze.

Marpmann [3]) machte darauf aufmerksam, dafs zwei bis drei Tage alter *Kefir* abführend wirkt, was für ein Nährmittel nicht zulässig ist. Ein gleichmäfsiges Präparat erhält man nur, wenn die Gährung zu bestimmter Zeit unterbrochen und das Präparat conservirt wird. Man bereitet *sterilisirten Kefir*, indem man

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1067. — [2]) Daselbst, S. 936. — [3]) Daselbst, S. 983.

frische Kuhmilch unter Zusatz von Zucker bis zu 6 Proc. Alkoholgehalt vergähren läfst, dann in Flaschen füllt, anwärmt, nach Austreibung der Kohlensäure fest verschliefst und sterilisirt.

R. Palm [1]) beschrieb die Bereitung kohlensäurehaltiger Milch (nach Art der künstlichen Säuerlinge), die Er *kohlensaure Milch* nennt.

A. Charrin und A. Ruffer [2]) haben Studien gemacht über die *Ausscheidung von Impfstoffen durch den Urin*, welche von Mikroben aufserhalb des Organismus erzeugt wurden.

M. Jaffé und R. Cohn [3]) haben das Verhalten des *Furfurols im Stoffwechsel der Hühner* studirt. Diese Thiere vertragen das Furfurol schlecht und es war deshalb schwer, das zur Untersuchung der Stoffwechselproducte nöthige Material zu gewinnen. Furfuracrylsäure wurde in den Excrementen dieser Thiere nicht gefunden, dagegen enthielt der Aetherextract der Excremente folgende Körper: 1. Reichliche Mengen von Brenzschleimsäure. 2. Eine gepaarte Säure, $C_{15}H_{16}N_2O_6$, *Pyromucinornithursäure*, welche beim Kochen mit Säuren gespalten wird in 2 Mol. Brenzschleimsäure und 1 Mol. Ornithin.

M. Lesnik [4]) hat das *Verhalten einiger Salicylsäureester im Organismus* untersucht. Er stellte sich nach der Methode von Nencki [5]) unter Anwendung von Phosphoroxychlorid folgende Ester dar: *Salicylsaures α- und β-Naphtol*, *salicylsaures Thymol*, *salicylsaures Dioxynaphtalin* und *salicylsaures Hydrochinon*. Das salicylsaure β-Naphtol wird nach den angestellten Versuchen im Organismus des Menschen zersetzt; im Harn findet sich *β-Naphtolglycuronsäure* und *β-Naphtolschwefelsäure*, ferner Salicylursäure und eine *Säure* von der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_9$. Nach früheren Versuchen von Nencki [6]) werden die Ester der Phenole durch den pankreatischen Saft im Darm gespalten, es sollte nun erprobt werden, ob diese Spaltung nicht auch an anderen Orten des Körpers erfolgte. Versuche mit *Salol* ergaben, dafs dasselbe durch

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 225. — [2]) Compt. rend. 107, 630. — [3]) Ber. 1888, 3461. — [4]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 167. — [5]) Nencki und v. Heyden, JB. f. 1886, 2069 f. — [6]) JB. f. 1886, 1831.

den Speichel, sowie durch Digestion mit der Magenmucosa zerlegt wird; im letzteren Falle ist nicht das Pepsin die Ursache der Spaltung, sondern es sind dies Spaltpilze.

O. Kühling[1]) hat die *Stoffwechselproducte aromatischer Körper* untersucht, und zwar der folgenden: *Phenetol*, *Anethol* und *Eugenol*.

M. Jaffé und P. Hilbert[2]) haben das *Verhalten des Acetanilids und Acettoluids im thierischen Stoffwechsel* untersucht; Sie gelangten zu folgenden Resulten: 1. Die Umwandlung des Acetanilids ist bei Herbivoren und Carnivoren verschieden. a) Bei Kaninchen wird es unter vollständiger Eliminirung der Acetylgruppe zu Paraamidophenol oxydirt. b) Bei Hunden dagegen geht nur ein kleiner Theil in Paraamidophenol über. Der Hauptsache nach geschieht die Umsetzung derart, dafs unter gleichzeitiger Oxydation des Anilinrestes zu Orthoamidophenol und der Acetylgruppe zu COOH, zunächst eine Verbindung entsteht von der Zusammensetzung $C_6H_4<^{NHCOOH_{[1]}}_{OH_{[2]}}$ (*Oxyphenylcarbaminsäure*), welche in freiem Zustande nicht beständig ist und durch Abspaltung von Wasser sofort sich in ihr Anhydrid, *o-Oxycarbanil*, $C_6H_4{}^{N}_{O}{>}C(OH)$, umwandelt. Das letztere läfst sich aus den mit Salzsäure erhitzten Harnextracten in grofsen Mengen isoliren. Die Stoffwechselproducte des Acetanilids werden bei Kaninchen sowohl, als bei Hunden in gepaarten Verbindungen mit Schwefelsäure resp. Glycuronsäure ausgeschieden. 2. Die drei isomeren Acetyltoluidine unterscheiden sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens im Thierkörper wie folgt: a) das *p-Acettoluid* wird, indem die Oxydation ausschliefslich an der CH_3-Gruppe stattfindet, vollständig in *p-Acetylamidobenzoësäure* $\left(C_6H_4<^{NH-CH_3CO}_{COOH}\right)$, umgewandelt. b) Das *o-Acettoluid* erfährt beim Hunde eine Umsetzung, welche der des Acetanilids ganz analog ist. Während die Methylgruppe intact bleibt, wird durch Eintritt von OH ein Phenol gebildet, welches mit dem Oxydations-

[1]) Chem. Centr. 1888, 1102. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 295.

rest der Acetylgruppe in Zusammenhang bleibt; es entsteht als Endproduct die Verbindung *Methyloxycarbanil*, $C_6H_3\begin{smallmatrix}CH_3\\N\\O\end{smallmatrix}\!\!>C(OH)$,

welche als das Anhydrid der *Oxykresylcarbaminsäure* $C_6H_3\begin{smallmatrix}CH_3\\NH-COOH\\OH\end{smallmatrix}$,

aufgefafst werden mufs. Dieses Product findet sich im Harn in einer die Polarisationsebene linksdrehenden gepaarten Verbindung. c) Das *m-Acettoluid* wird bei Hunden und Kaninchen einerseits zu *m-Acetylamidobenzoësäure* oxydirt, andererseits in nicht näher erforschte, linksdrehende, gepaarte Verbindungen verwandelt. 3. Von den drei isomeren Acetyltoluidinen ist nur die Orthoverbindung giftig, während die Para- und, wie es scheint, auch die Metaverbindung ungiftig sind. 4. Nur das Metaacettoluid wirkt temperaturherabsetzend, die Para- und Orthoverbindung sind ohne bemerkenswerthen Einflufs auf die Körperwärme. 5. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der temperaturvermindernden Wirkung und der Art der chemischen Umsetzung im Organismus läfst sich nicht nachweisen; denn existirte ein solcher, so müfste das Orthoacettoluid, dessen chemisches Verhalten im Thierkörper dem des Antifebrins vollkommen analog ist, dem letzteren auch in Bezug auf den antipyretischen Esprit am nächsten stehen, was nicht der Fall ist.

K. A. H. Mörner[1]) hat die *Stoffwechselproducte des Acetanilids im menschlichen Körper* untersucht. Ein Theil des in den Körper eingeführten Acetanilids wird zu *Acetyl-p-amidophenol* oxydirt und in Form der Aetherschwefelsäure im Harn ausgeschieden. Da der Harn Linksdrehung zeigt, so kann angenommen werden, dafs auch ein entsprechendes Glycuronsäurederivat entsteht; die Reindarstellung der linksdrehenden Substanz ist noch nicht gelungen.

Bruylants[2]) beschrieb das *Verhalten des Saccharins* im Organismus. Von dem eingenommenen Saccharin erscheint in kurzer Zeit die Hauptmenge im Harn. Die Pepsinverdauung

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 12. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1415.

wird durch dasselbe nicht beeinflufst, die Pankreasverdauung erst bei mehr als 1 Proc. verlangsamt. Er bestätigt aus eigener Erfahrung, dafs das Saccharin keinen schädlichen Einflufs auf den Organismus übe.

S. Królikowski und M. Nencki[1]) haben das *Verhalten der o-Oxychinolincarbonsäure* und der *Methyltrihydro-o-oxychinolincarbonsäure* im Organismus untersucht. Die erste Verbindung wird zum gröfsten Theile unverändert im Harne ausgeschieden; auch von der zweiten Verbindung wird ein grofser Theil unverändert im Harne ausgeschieden, ein geringer Theil jedoch im Organismus oxydirt und erscheint dann im Harne als *Methyldioxychinolincarbonsäure*.

F. Arena[2]) hat nach Einnahme von *carbolsaurem Chinin* und *phenolsulfosaurem Chinin* schwärzlich gefärbten *Harn* beobachtet; derselbe enthielt aromatische Schwefelsäureäther und viel Indican. Nach Einnahme von *Phenol* allein wurde farbloser Harn ausgeschieden, während nach gleichzeitiger Einnahme von schwefelsaurem Chinin bräunliche Harne resultirten. Diese Färbungen rühren von Brenzcatechin, Hydrochinon und viel Indican her, welche Baumann's Beobachtungen zufolge immer nach Einführung von Phenol und einem Sulfate auftreten. Arena zieht folgende Schlüsse: 1. Die grofse Vermehrung des Indicans in solchen Harnen hat keine klinische Bedeutung. 2. Da das Phenol im Körper so rasch in aromatische Schwefelsäureäther übergeht, wenn ein Alkalisulfat zugegen ist, so ist bei Phenolvergiftungen die Anwendung eines *Alkalisulfates* als Gegengift nicht zu unterschätzen.

G. Colasanti und R. Moscatelli[3]) haben Versuche über die *Oxydation des Brenzcatechins im Organismus* angestellt, indem Sie Thieren das letztere subcutan beibrachten und dann deren Harn untersuchten. Es ergab sich, dafs das Brenzcatechin nur nach Injection toxischer Dosen in den Harn unverändert übergeht.

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 208; Wien. Akad. Ber. 97, 179. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1009. — [3]) Gazz. chim. ital. 18, 258; Ann. chim. farm. [4] 8, 265.

D. Axenfeld[1]) hat Versuche über die *Umwandlung der Ammoniaksalze in Harnstoff* im Organismus angestellt, und zwar am Menschen und am Kaninchen, denen Er weinsaures Ammon einführte. Er fand darauf beim Menschen Vermehrung des Harnstoffes und der Harnsäure im Harn, beim Kaninchen nur Vermehrung des Harnstoffes. Die gefundene Vermehrung betrug mehr, als dem eingeführten Stickstoff entsprach; sie erscheint Ihm daher nicht als das Product einer Synthese, sondern der Auswaschung. Die Schlüsse von Schröder[2]) bekämpft Er.

W. v. Mach[3]) hat Versuche an Vögeln über die *Bildung der Harnsäure aus Hypoxanthin* angestellt, welche ergaben, daſs der Vogelorganismus die Fähigkeit besitzt, eingeführtes Hypoxanthin durch Oxydation in Harnsäure zu verwandeln und daſs diese Fähigkeit keine Function der Leber ist.

E. Pfeiffer[4]) hat die *Harnsäureausscheidung* bei Gicht- und Steinkranken, sowie die *harnsäurelösende Wirkung* von *Mineralwässern* untersucht.

C. Posner und H. Goldenberg[5]) haben bezüglich der *Auflösung harnsaurer Concretionen* die Wirkung verschiedener Arzneimittel und Mineralwässer geprüft.

M. Stadthagen[6]) untersuchte das *Vorkommen der Harnsäure* in verschiedenen Organen, ihr *Verhalten bei Leukämie* und behandelte die Frage ihrer *Entstehung* aus den Stickstoffbasen. In der Leber und Milz vom Menschen und vom Rind wurde keine Harnsäure gefunden, weshalb Stadthagen die extrarenale Bildung derselben beim Säugethier für nicht erwiesen hält. Bei Leukämie beobachtete Derselbe vermehrte Harnsäureausscheidung, die Er auf vermehrte Bildung zurückführt. Bezüglich der Entstehung der Harnsäure ist Er der Ansicht, daſs dieselbe bei den Säugern als ein directes, mehr oder weniger verändertes Spaltungsproduct der Albuminstoffe anzusehen sei.

F. Mittelbach[7]) hat zur Entscheidung der Frage, ob der

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 8, 172. — [2]) JB. f. 1885, 1839. — [3]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 389. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1008. — [5]) Daselbst, S. 1279. — [6]) Ber. 1888, 192. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 463.

Harn der Herbivoren Harnsäure enthält, den Harn von Ochsen, Kühen, Schöpsen und Pferden untersucht und in allen Fällen Harnsäure nachgewiesen, ebenso auch im Harne von *Schweinen*. Bei der quantitativen Bestimmung wurden in sechs *Ochsen*harnen für 100 ccm 8,8 bis 45,3 mg Harnsäure gefunden. Demnach ist es zum mindesten höchst wahrscheinlich, dafs die Harnsäure auch ein normaler Bestandtheil des Herbivoren-Harnes ist.

Tichborne[1]) behauptet, dafs *Harnsäure* durch die Haut ausgeschieden wird, indem es Ihm gelang, in verschiedenen *Schweifs*proben, welche Er im türkischen Bade sammelte, Harnsäure nachzuweisen.

R. Lépine und Porteret[2]) haben die Veränderungen untersucht, welche der *Harn bei Einwirkung eines Gegendrucks* auf den Harnleiter erleidet. Gegendruck vermindert die Harnmenge bedeutend, starker Druck vermindert den Harnstoff weniger, als die Harnmenge; ähnlich verhalten sich die *Salze*, das *Chlor* und die *Phosphorsäure*.

V. Aducco[3]) hat die Beziehungen zwischen der *Reaction* des *Urins* und der *Muskelarbeit* studirt. Der Harn der Versuchshunde wurde bei Muskelarbeit allmählich schwächer sauer, endlich alkalisch.

M. Gruber[4]) hat den *Einflufs der Kochsalzzufuhr auf die Reaction des Harnes* untersucht. Wird einem Hunde nach mehrtägigem Kochsalzhunger eine gröfsere Menge Kochsalz zum Futter gegeben, so erfolgt Ausscheidung von alkalischem, an Carbonaten reichem Harn, hierauf bewirkte Kochsalzentziehung liefert in den ersten Verdauungsstunden stark sauren Harn. Demnach ist anzunehmen, dafs aus dem Kochsalz Salzsäure frei wird und im Magensaft erscheint, während Natriumcarbonat ins Blut übergeht und durch die Nieren austritt. Einführung von Salz beim hungernden Thier bewirkt keine Aenderung der Harnreaction, weil kein Magensaft abgeschieden wird. Wahrscheinlich wird das Chlor der gebildeten Salzsäure in organischer Bindung zurück-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 978. — [2]) Compt. rend. 107, 74. — [3]) Ber. 1888, 301. — [4]) Chem. Centr. 1888, 526.

gehalten und erst bei Kochsalzmangel ausgeschieden; Zersetzung des Kochsalzes im Magen durch Milchsäure oder Diffusion ist ausgeschlossen. Bei reichlicher Kochsalzzufuhr erleidet der Körper einen bemerkenswerthen Verlust an fixen Alkalien.

A. Kast[1]) hat die Beziehungen der *Chlorausscheidung* zum *Gesammtstoffwechsel* an Thierexperimenten studirt. Blutentziehung, *Phosphor*vergiftung und *Kohlenoxyd*vergiftung (beim chlorreichen Thier) sind Processe, welche mit einer Steigerung des Stickstoffumsatzes verknüpft sind und zu einer bald mehr, bald weniger erheblichen Verminderung des *Kochsalz*gehaltes im Harn führen. Versuche mit Blutkörperchen zerstörenden Mitteln, wie *Pyrogallol*, *Toluylendiamin*, ergaben bedeutende Vermehrung des Chlors im Harn. Für die Erklärung der klinischen, wie experimentellen Anomalien in der Chlorausscheidung drängt sich der Gedanke auf, dafs die specifische Einwirkung des Krankheitserregers auf die Thätigkeit der Zellen dafür bestimmend ist, ob und in wie weit eine Störung des Chlorumsatzes im Krankheitsbilde hervortritt. Diese Einwirkung auf den Chlorumsatz kann mit einer gleichzeitig hervorgerufenen Störung des Eiweifsumsatzes einhergehen, aber auch ohne eine solche selbständig bestehen. Für den Ausfall der Wirkung eines Giftes oder Krankheitserregers wird unter anderen Momenten von Belang sein, in wie weit durch denselben Zerstörung der rothen Blutkörperchen hervorgebracht wird. Nach Kast's Untersuchungen wird die Ausscheidung der Chloride beherrscht 1. durch bestimmte Beziehungen der Chlorausscheidung zum Eiweifsumsatz; 2. durch den Einflufs der Zerstörung rother Blutkörperchen. Man könnte sich denken, dafs der fieberhafte Procefs im Allgemeinen zunächst eine Herabminderung der Chlorausscheidung zur Folge hat, welcher Schlufs mit der Forster-Röhmann'schen Auffassung des Chlorstoffwechsels im Einklange stände. Gleichzeitig oder in Folge des fieberhaften Processes aber könnten Erscheinungen hervortreten, welche ihrerseits die Chlorausscheidung entweder noch weiter herabsetzen oder aber ihr direct entgegenwirken resp. sie

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 267.

sogar übercompensiren. In der ersten Richtung wirkt offenbar die Bildung von Exsudaten erheblicheren Umfanges (Pneumonie, Pleuritis), in entgegengesetztem Sinne aber äufsern alle Momente ihren Einflufs auf die Chlorausscheidung, welche eine Zerstörung rother Blutkörperchen zur Folge haben. So mufs man die scheinbar paradoxe Chlorvermehrung im Wechselfieber mit dem bei dieser Krankheit ausgedehnten Zerfall rother Blutkörperchen in Beziehung bringen.

C. Wurster und A. Schmidt[1]) fanden in vielen *menschlichen Harnen*, welche Sie untersuchten, *Kohlensäure*, welche durch Luft ausgetrieben werden kann. Am reichsten daran sind die neutral und alkalisch reagirenden Harne, sowie jene von hohem specifischen Gewichte. In stark sauren Harnen ist die Kohlensäure frei, in neutralen und alkalischen als Dicarbonat vorhanden; es wird angenommen, dafs sowohl die freie als auch die gebundene Kohlensäure im Nierengewebe gebildet wird.

W. Camerer[2]) hat das *Verhältnifs des Harnstoffstickstoffes zum Gesammtstickstoff des Harns* resp. auch zum Stickstoff der übrigen stickstoffhaltigen Urinbestandtheile untersucht. Dieses Verhältnifs ändert sich nicht beim Aufbewahren des Harns, wenn alkalische Gährung eintritt. Vermehrte Urinausscheidung, sofern damit geringere Concentration des Urins verbunden ist, ist der Ausscheidung des Extractivstickstoffes förderlicher, als der des Harnstoffstickstoffes. Nach Zufuhr von Eiweifs in der Nahrung steigt sofort die Ausscheidung sowohl von Harnstoffstickstoff, als auch von Extractivstickstoff. Die absolute und relative Ausscheidung des Extractivstickstoffes ist am gröfsten zu der Zeit, zu welcher die Menge des Urins, wohl unter dem Einflufs der Verdauung, am kleinsten und seine Concentration am stärksten ist.

Charrin und G. H. Roger[3]) haben Untersuchungen über die *Giftigkeit des Urins* gesunder Thiere durchgeführt.

F. Selmi[4]) hat *abnorme*, zum Theil *giftige Substanzen*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 185. — [2]) Zeitschr. Biol. 24, 306. — [3]) Ber. 1888, 302. — [4] Ann. chim. farm. [4] 8, 3; Chem. Centr. 1888, 1554, 1555, 1556, 1557.

welche sich in *pathologischen Harnen* finden, untersucht. Er erhielt aus den Harnen bei progressiver Paralyse, bei Pneumonie und Nephritis, bei Ileotyphus und bei Tetanus rheumaticus nebst einem flüchtigen, phosphorhaltigen Körper flüchtige Basen, die Er *Patoamine* nennt; von diesen beschrieb Er Reactionen und physiologische Wirkungen; zum Schlufs stellte Er Betrachtungen über Diagnose und Behandlung der Krankheiten auf Grund dieser aufgefundenen, abnorm giftigen Stoffe an.

A. Baginsky[1]) bestätigte die Resultate von v. Jacksch[2]) bezüglich der *Acetonurie* im kindlichen Alter. Die Acetonausscheidung nimmt beim Fieber zu, bei eklamptischen Anfällen ist der Acetongehalt des Harns vermehrt.

P. von Rokitansky[3]) findet die Menge der *flüchtigen Fettsäuren im Menschenharn* bedeutend gröfser, als bisher angenommen wurde und sieht den Grund für diese Differenz darin, dafs bisher zur Abscheidung dieser Säuren zu wenig Phosphorsäure zugesetzt wurde.

G. Colasanti und R. Moscatelli[4]) haben im *Harn* von Soldaten, die längere Märsche gemacht hatten, geringe Mengen von *Paramilchsäure* nachgewiesen.

C. Posner[5]) hat beobachtet, dafs *Harne*, welche selbst in geringer Menge *Samenbestandtheile* führen, *Propepton* enthalten; solche Harne sind trübe und werden nur durch Filtriren klar, nicht so durch Zusatz von Säuren, Alkalien oder durch Erhitzen. Es wird das Verhalten solcher Harne gegen Salpetersäure, Pikrinsäure, Ferrocyankalium angegeben und zur Vorsicht bei Beurtheilung der Eiweifsreactionen im Harn ermahnt. — Normaler, frischer, menschlicher *Samen* enthält neben Spuren von Pepton einen propeptonartigen Körper.

E. Goldmann und E. Baumann[6]) haben einen Beitrag zur Kenntnifs der *schwefelhaltigen Verbindungen des Harns* geliefert. Durch die Beobachtung, dafs das *Benzoylcystin*, $C_6H_{10}N_2S_2O_4$

---

[1]) Ber. 1888, 63. — [2]) JB. f. 1885, 1957. — [3]) Chem. Centr. 1888, 115. — [4]) Gazz. chim. ital. 17, 548. — [5]) Chem. Centr. 1888, 861. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 254.

$(C_7H_5O)_2$, im Wasser nahezu unlöslich, in Aether dagegen löslich ist, war ein Weg gegeben, kleine Mengen von Cystin aus dem Harn zu gewinnen. Es ergab sich bei der Untersuchung Folgendes: 1. Im *normalen Harn* sind geringe Mengen von *Cystin* [1]) oder einem dem Cystin sehr ähnlichen Körper enthalten. 2. Durch Kochen einer alkalischen Lösung von Cystin wird der Schwefel desselben langsam und unvollkommen abgespalten. 3. Diese Zersetzung des Cystins ist noch weniger vollständig, wenn cystinhaltiger Harn mit alkalischer Bleilösung erhitzt wird. Was die Menge des Cystins im normalen Harn betrifft, so macht sie wohl nur einen unerheblichen Theil der nicht in Form von Schwefelsäure vorhandenen Schwefelverbindungen aus. Im Hundeharn wurde gleichfalls das Vorhandensein von Cystin oder cystinähnlichen Körpern nachgewiesen. Die Widersprüche in den Angaben über die Abspaltung des Schwefels aus dem Cystin legten den Gedanken nahe, dafs es verschiedene, vielleicht isomere Cystine gäbe; bei der Untersuchung von drei Cystinproben verschiedener Provenienz ergab sich jedoch vollkommen gleiches Verhalten. Die Thatsache, dafs der Schwefel des Cystins viel langsamer abgespalten wird, als der der verwandten Mercaptursäuren, findet eine einfache Erklärung darin, dafs in dem Cystin ein Theil des ersteren durch secundäre Reactionen in die feste Bindung mit zwei Kohlenstoffatomen eintreten kann. Das aus Brenztraubensäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhaltene Product spaltet beim Erhitzen mit alkalischer Bleilösung einen Theil des gebundenen Schwefels alsbald, den Rest dagegen sehr allmählich ab.

Nach E. Salkowski [2]) ist der neutrale Schwefel des Harns bei Vorhandensein geeigneter Bacterien die Quelle für die *Entwickelung des Schwefelwasserstoffes im Harn.* Durch die reducirende Wirkung der Bacterien entsteht auch aus Sulfaten Schwefelwasserstoff. Im normalen Harn ist unterschweflige Säure nicht enthalten. In den Darm eingeführte *Schwefelblumen* werden zum Theil resorbirt und dann als neutraler Schwefel und als Schwefel-

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1839. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1471.

säure ausgeschieden. Der Schwefelwasserstoff kann nicht von einem Gehalt des Harns an unterschwefligsaurem Salz hergeleitet werden.

J. Marshall [1]) hat im Harn eine krystallisirte schwefel- und stickstofffreie Säure aufgefunden, welche stärker reducirt, als Glycose und die Er *Glycosursäure* nennt.

V. Lehmann [2]) hat eine Untersuchung über die *Chinäthonsäure* [3]) des *Harns* durchgeführt. Er giebt zunächst ein neues Verfahren zur Darstellung derselben an, analysirt einige Salze und spaltet die Säure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei eine Verbindung von der Formel $C_8H_{10}O_2$ erhalten wird; schliefslich stellt Er dafür folgende Constitutionsformel auf: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_6H_9O_7 \end{smallmatrix}$.

E. Salkowski [4]) hat beobachtet, dafs das *Urobilin* allmählich spontan, schnell beim Erhitzen in eine Modification übergeht, die noch gefärbt ist, aber keine Absorptionsstreifen zeigt; Er vermuthet, dafs diese Modification auch im *Harn* existirt.

A. Kast [5]) nimmt an, dafs die *reducirende Substanz im Harn nach Chloroformnarkose Trichlormethylglycuronsäure* ist.

N. Wedenski [6]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Kohlehydrate im normalen Harn* geliefert. Er erhielt aus normalem Harn durch Einwirkung von *Benzoylchlorid* und Natronlauge einen Niederschlag, aus dem zwei verschiedene Kohlehydrate abgeschieden werden konnten, von denen das eine sich wie Traubenzucker, das andere wie thierisches Gummi verhielt.

W. Leube [7]) hat im *Harne von Diabetikern* kleine Mengen eines Kohlehydrates nachgewiesen, das als *Glycogen* angesprochen werden durfte.

V. Patella [8]) hat bezüglich der *Serinurie* und *Globinurie* folgende Beobachtungen gemacht. In vielen Fällen von Nephritis enthielt der *Harn* eine bemerkenswerthe Menge von Globulin neben Serumeiweifs, bei der Pneumonie findet sich darin viel

---

[1]) Ber. 1888, 259. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 181. — [3]) JB. f. 1883, 1289. — [4]) Ber. 1888, 190. — [5]) Chem. Centr. 1888, 758. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 122. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1278. — [8]) Ann. chim. farm. [4] 8, 190.

Globulin, beim Typhus sehr wenig. Bei der *Albuminurie* der verschiedenen Arten fehlt eine constante Beziehung zwischen Globulin und Serumeiweiſs, vielleicht deshalb, weil diese beiden Substanzen im Blutplasma in variablen Beziehungen stehen.

Edlefsen [1]) fand, daſs frischer *Harn nach Naphtalingebrauch*, mit Ammoniak oder Natronlauge versetzt, blaue Fluorescenz zeigt (von *β-Naphtol*); derselbe enthält dann *β-Naphtochinon* und *α-Naphtolglycuronsäure*. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird der Harn auf Zusatz von concentrirter Essigsäure kirschroth. Während derselben Zeit gelingt auch die Carbolsäureprobe. Beide letzteren Reactionen scheinen durch denselben Körper bedingt zu sein. Ist das Stadium der Essigsäurereaction beendet, so wird meistens das β-Naphtochinon direct im Harn nachweisbar.

R. Moscatelli [2]) hat *Harn* und *Ascitesflüssigkeit* bei einem Fall von *Lebercirrhose* untersucht. Er fand den Harn selbst nach reichlichem Genuſs von Zucker und Amylaceen zuckerfrei, dagegen enthielt die Ascitesflüssigkeit 0,15 Proc. Zucker und eine nachweisbare Menge von *Allantoïn*.

E. Stadelmann [3]) hat den normalen *Harn des Menschen* auf darin vorhandene *Fermente* untersucht. Es gelang Ihm leicht, wie dies auch schon Anderen früher gelungen war, *Pepsin* nachzuweisen, doch enthält der Harn nach vielfachen Versuchen kein Trypsin, ja er enthält Substanzen, welche die Trypsinwirkung hindern.

C. Fr. W. Krukenberg [4]) hat den *Harnstoffgehalt* verschiedener Organe von *Torpedo marmorata*, *T. ocellata*, *Raja clavata*, *Squantina angelus*, *Pristis antiquorum*, *Scyllium stellare* und *Mustelus laevis* untersucht. Der vom elektrischen Organ spontan abgegebene Saft ist relativ ärmer an Harnstoff, als der wässerige Organauszug. Nach dem Tode steigert sich der Harnstoffgehalt; die Leber enthält meist weniger Harnstoff, als das Fleisch. Der Dotterinhalt der Eier sowie junge Embryonen sind reich an Harnstoff.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1007. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 202. — [3]) Zeitschr. Biol. 24, 226. — [4]) Ber. 1888, 28.

J. N. Langley und H. M. Fletscher[1]) haben Experimentalstudien angestellt über die *Secretion des Speichels* und die *Ausscheidung von Salzen* mit dem Speichel unter verschiedenen Bedingungen.

E. Salkowski[2]) untersuchte den pathologischen *Speichel* bei Angina tonsillaris catarrh. Derselbe zeigte Biuretreaction, enthielt Chlorammonium und wirkte kräftig diastatisch.

Kuhn[3]) hat im *Humor aqueus Zucker* nachgewiesen und zwar betrug dessen Menge 0,03 Proc.

A. und F. Buisine[4]) haben im *Schweifse des Schafes* im weiteren Verlaufe Ihrer[5]) Untersuchungen *Glycolsäure* und normale *Propylendicarbonsäure* nachgewiesen.

Dieselben[6]) haben im *Schweifse des Schafes Aepfelsäure* nachgewiesen.

A. Vitali[7]) hat beobachtet, dafs *Guajakharz* durch *Eiter* blau gefärbt wird, diese Reaction wird durch die Leukocyten verursacht und kann zum Nachweis des Eiters im *Harn* verwendet werden. Der Harn mufs zu diesem Zwecke schwach sauer sein und das Guajakharz wird in der Form der Guajaktinctur verwendet.

K. Hasebroek[8]) theilte die Resultate der Analyse einer *chylösen pericardialen Flüssigkeit* mit. Er fand in 1000 Theilen:

Wasser	892,782	Fette	10,767
Feste Stoffe	103,612	Alkoholextractstoffe	2,048
Albuminstoffe	73,789	Wasserextractstoffe	2,555
Cholesterin	3,340	Salze	9,336
Lecithin	1,771		

Diese Flüssigkeit kann vermöge ihrer Zusammensetzung nicht als ein einfaches seröses oder sero-fibrinöses Transsudat betrachtet werden, sondern mufs als Chylus angesehen werden, und es dürfte sich also in dem Falle, von dem die Flüssigkeit herrührte, um einen Chyluserguſs in den Pericardialraum gehandelt haben.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 16. — [2]) Ber. 1888, 190. — [3]) Pflüger's Arch. Physiol. 41, 200. — [4]) Compt. rend. 107, 789. — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2336. — [6]) Compt. rend. 106, 1426. — [7]) Ann. chim. farm. [4] 7, 58. — [8]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 289.

H. Kossel[1]) liefert Beiträge zur Lehre vom *Auswurf*. Das spec. Gewicht des auf 60° erwärmten Sputums ist anstandslos zu bestimmen, es wurden Werthe zwischen 1,0043 und 1,0375 gefunden. In zellenhaltigen Sputis fehlt *Nucleïn* nie, in eitrigem Auswurf ist es reichlich vorhanden; das pneumonische Sputum ist reicher an Nucleïn, als das phthisische. Im eitrigen Auswurf fand sich stets Pepton.

A. Leclerc[2]) hat *Albuminsecretion durch die Haut* beim Pferde nachgewiesen. Die weifse, schaumige Masse, welche oft auf schwitzenden Pferden angetroffen wird, enthält Chloride der Alkalien, Ammoniaksalze, Albumin, Harnstoff und andere stickstoffhaltige Verbindungen.

L. Adametz[3]) hat Untersuchungen über den *Bau und die Zusammensetzung der Muskeln* bei verschiedenen Rinderrassen ausgeführt, deren Resultate Er, wie folgt, zusammenfafst. 1. Bei gewissen Rinderrassen findet sich die Neigung ausgeprägt, dunkel gefärbtes, bei anderen hingegen, hell gefärbtes Fleisch hervorzubringen. Zu den ersteren gehören die Niederungsrassen, das Steppenvieh und die Lavantthaler, zu den letzteren die Mürzthaler und die Pinzgauer. 2. Das intramusculäre Bindegewebe ist im Allgemeinen bei den Niederungsrassen ungemein reichlich, beim Steppenvieh hingegen spärlich entwickelt. Eine mittlere Entwickelungsstufe nehmen die Oberinnthaler, Lavantthaler, Waldviertler und Pinzgauer ein. 3. Die Bindegewebsbündel in den Muskelbündelhüllen höchster Ordnung besitzen bei den Niederungsrassen grofse Durchmesser (20 bis 25 mm und mehr), weit zarter und dünner sind sie bei den Waldviertlern und Lavantthalern. 4. Die Durchmesser der Muskelbündel höchster Ordnung sind abhängig von der Rasse, dem Geschlecht und Alter. Bei den Niederungsrassen fanden sich die gröfsten, bei den Waldviertlern die kleinsten Muskelbündel höchster Ordnung. Dieselben sind bei Stieren und Ochsen stärker als bei Kühen. Die zwei bis drei Jahre alten Thiere besitzen stärkere Muskelbündel höchster

---

[1]) Ber. 1888, 754. — [2]) Compt. rend. 107, 123. — [3]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 577.

Ordnung, als die älteren. 5. Die Stärke der Muskelfasern ist von der Rasse und dem Geschlecht abhängig. Die gröbsten Muskelfasern fanden sich bei den Oberinnthalern (Querschnitt = 0,0048 qmm), die zartesten bei den Waldviertlern (Querschnitt = 0,0021 qmm). Stiere besitzen stärkere Muskelfasern als Kühe. 6. Der Trockensubstanzgehalt des Fleisches ist vom Ernährungszustande und vom Alter der Thiere abhängig. 7. Der *Fett*gehalt steht, abgesehen vom Ernährungszustande, in gewissen Beziehungen zum Entwickelungsgrade des intramusculären Bindegewebes. Je üppiger derselbe ist, desto gröfser kann der Fettgehalt werden. Dem entsprechend besitzen (gleichen Ernährungszustand vorausgesetzt) die Niederungsrassen den höchsten (1,32 Proc. gemästet, 0,99 Proc. ungemästet), das Steppenvieh den geringsten (0,72 Proc. gemästet, 0,57 Proc. ungemästet) Fettgehalt.

E. Delsaux[1]) untersuchte die *Respiration der Fledermäuse* während des Winterschlafes.

W. O. Atwater[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über die *Chemie der Fische* fortgesetzt und eine Reihe amerikanischer Fische analysirt.

E. Heckel[4]) empfiehlt, um die *Röthung des Stockfischfleisches* zu verhindern, welche durch *Clathrocystis roseopersina* verursacht wird, das Fleisch der Thiere sofort nach dem Tödten mit einer verdünnten Lösung (32 : 1000) von *Natriumsulfibenzoat* zu behandeln.

G. Bunge[5]) hat Versuche über das *Sauerstoffbedürfnifs der Schlammbewohner* angestellt, indem Er verschiedene der letzteren in durch Quecksilber abgesperrtes, ausgekochtes Wasser brachte; manche von den Versuchsthieren lebten unter diesen Umständen mehrere Tage, andere dagegen viel kürzere Zeit; es scheint demnach, dafs von den anaërobiotischen einzelligen Wesen bis zu den höchst organisirten Thieren mit lebhaftem Sauerstoffbedürfnifs alle Uebergänge in der Thierreihe vorkommen.

---

[1]) Ber. 1888, 262. — [2]) Am. Chem. J. 10, 1. — [3]) JB. f. 1887, 2328. — [4]) Compt. rend. 106, 220. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 565.

A. v. Planta[1]) hat eine Untersuchung des *Futtersaftes der Bienen* ausgeführt.

F. Urech[2]) fand in den *Excrementen* von *Saturnia Perugi* und zwar in der bei 100° getrockneten Probe:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Asche
49,77	6,17	1,50	4,91 Proc.

Die Asche enthält die Phosphate, Sulfate und Chloride des Calciums, Magnesiums und Spuren von Eisen.

A. Fumouze[3]) hat eine Untersuchung der aus China stammenden *Insecten*: *Huechys sanguinea* vorgenommen. Er gewann daraus eine flüchtige, riechende Substanz, die durch Behandlung mit Wasserdämpfen abgetrieben wird, einen rothen Farbstoff, Fett, Wachs, ein Oel und ein Gummiharz. Keine von diesen Substanzen hat blasenziehende Wirkung.

Arnaud und Ch. Brogniart[4]) haben das aus China stammende Insect *Huechys sanguinolenta* untersucht. Es enthält kein Cantharidin, aber ein Oel, welchem die blasenziehenden Eigenschaften zukommen dürften.

G. Harley und H. S. Harley[5]) haben eine quantitative Analyse der *Perlen* ausgeführt. Sie fanden:

Kohlensauren Kalk	91,72	Proc.
Organische (thierische) Substanz . . .	5,94	„
Wasser	2,23	„

Sie heben hervor, dafs die Perlen sehr fest sind und dafs sie sich nur sehr langsam in Essig auflösen; endlich besprechen Sie noch andere als Perlen bezeichnete Gebilde, wie die Cocosnufsperle und die Säugethierperlen.

F. Anderlini[6]) hat *Glycogen in niederen Thieren*, so in *Bombyx Mori* und *Blatta orientalis* gefunden. Er machte auch eine vorläufige Mittheilung über das Verhalten des Glycogens zu concentrirter Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 327. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 20, 230. — [3]) Compt. rend. 106, 759. — [4]) Daselbst, S. 607. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 461. — [6]) Chem. Centr. 1888, 451.

L. de Jager[1]) untersuchte den *Einflufs der Bacterien auf die Verdauung*. Die bis jetzt angewendeten Methoden zur Trennung von Fermenten hält Er für ungenügend. Wurde Speichel mit überschüssigem Alkohol vermischt, nach 24 Stunden abfiltrirt und das Filtrat bei niederer Temperatur eingeengt, so blieb ein Rückstand, der Stärke in Zucker umwandelte. L. de Jager hält es für unbewiesen, dafs die sogenannten *ungeformten Fermente* bestimmte isolirbare Körper seien. Die diastatische Wirkung des Speichels kommt ohne Mithülfe von Bacterien zu Stande. Die mikroskopische Untersuchung des Speichels liefs keine Organismen auffinden, Culturen auf verschiedenen Nährböden blieben steril, nur auf Stärkekleister wurden nach 24stündiger Cultur Streptokokken gefunden; eine zuckerbildende Wirkung kommt diesen Kokken jedoch nicht zu.

N. Reichmann[2]) hat experimentelle Untersuchungen über den *localen Einflufs des Chlornatriums auf die Magensaftsecretion* ausgeführt, welche Ihn zu folgenden Schlüssen führen: 1. Das Chlornatrium steigert bei localer Einwirkung nicht die Magensaftsecretion. 2. Das Chlornatrium setzt bei localem Einflufs den Aciditätsgrad des Magensaftes herab und es kann auch sein, dafs dieses Salz sogar in gewissem Grade die Magensaftsecretion hemmt. Dies bewirken nicht nur starke (5- bis 10procentige), sondern auch schwache (1- bis 2procentige) Lösungen. 3. Diese Herabsetzung der Acidität des Magensaftes entsteht hauptsächlich durch die Transsudation aus den Gefäfsen der Magenschleimhaut, im geringeren Theil vielleicht auch durch die gesteigerte Schleimabsonderung. Diese letzte Annahme ist jedoch sehr zweifelhaft, da in dem aspirirten Mageninhalt niemals der gelöste, nur der klumpige Schleim, welcher in dieser letzten Form doch nicht den Magensaft neutralisiren kann, gefunden wurde.

J. Schreiber[3]) hat Untersuchungen über die *Magensaftsecretion* im Nüchternen und im Fasten angestellt.

E. Bourquelot[4]) hebt die Wichtigkeit der chemischen und

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1275. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 78. — [3]) Daselbst, S. 365, 378. — [4]) Chem. Centr. 1888, 612.

physiologischen *Untersuchung* des *Magensaftes* für die Medicin hervor und beschreibt Methoden zur Entnahme und zur Untersuchung desselben.

L. Wolff und Ewald[1]) haben Beobachtungen über das *Fehlen der freien Salzsäure im Mageninhalte* mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dafs völliger Salzsäuremangel auch bei ganz gesundem Magen vorkommt und demnach kein diagnostisches Zeichen für Carcinoma ventr. ist.

G. Klemperer[2]) lieferte Beiträge zur *chemischen Diagnostik der Magenkrankheiten.* Er will eine Deutung für das Ausbleiben der *Salzsäure*reaction (speciell mit Methylviolett) im Verdauungsgemisch carcinomatöser Magen und bei gewissen anderen Zuständen des Magens finden. Das Ausbleiben der Bläuung beweist den Mangel an freier Salzsäure, denn alle anorganischen und organischen Basen und basenähnliche Körper haben zur Salzsäure gröfsere Affinität als Methylviolett. Er führt den Beweis, dafs die anderen Methoden, welche zur Controle der Beweiskräftigkeit der Methylviolettreaction angewendet wurden, diese Controle nicht auszuüben vermögen. Von Stoffen, welche specifisch im Mageninhalt die Salzsäure so binden können, dafs sie auf Methylviolett nicht reagirt, werden angeführt: Eiweifskörper, Peptone, Peptotoxin, Leucin, Tyrosin, Mucin, Ptomaïne der Milch und der Buttersäuregährung. Beim Carcinom tritt aus der Geschwürsfläche eine eiweifshaltige Flüssigkeit in den Magen und dadurch ist ein Ueberschufs an den genannten Körpern vorhanden.

Ellenberger und Hofmeister[3]) gelangten bezüglich des *Zuckergehaltes des Magendarminhaltes* bei Ernährung mit stärkemehlhaltigen Nahrungsmitteln zu anderen Resultaten als Seegen[4]). Sehr grofse Anhäufungen von Zucker kommen im Magen nicht vor, doch wurden beim Pferde im Mageninhalt bis zu 3,5 Proc., beim Schweine bis 0,8 Proc. Zucker gefunden. Der Zuckergehalt des Mageninhaltes wechselt, beim Schweine und Pferde ist er während und unmittelbar nach der Mahlzeit gering, steigt aber

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 627. — [2]) Daselbst, S. 1277. — [3]) Pflüger's Arch. Physiol. **41**, 484. — [4]) Daselbst **40**, 38.

dann an, um endlich wieder abzusinken. Der Zeitpunkt, zu welchem die gröfste Zuckermenge im Mageninhalte vorhanden ist, richtet sich nach der Thierart, sowie nach Art und Menge der Amylaceennahrung.

F. Meyer[1]) hat verschiedene *Pepsinsorten* des Handels auf ihre eiweifslösende Wirkung untersucht.

A. Herzen[2]) hat unter dem Titel: Beiträge zur physiologischen Chemie Versuche mitgetheilt, welche sich beziehen auf die *Einwirkung der Milz auf die Trypsinverdauung*, auf die *Einwirkung der Alkalien auf Pepsin* und auf die *Folgen der Extirpation der Schilddrüse.*

Th. Escherich[3]) bespricht die *normale Milchverdauung des Säuglings.*

Ph. Limbourg[4]) hat Versuche über die *antiseptische Wirkung der Gallensäuren* angestellt. Indem Er Lösungen von käuflichem Pepton mit Pankreasinfus und Darmbacterien versetzte, einerseits mit, andererseits ohne Zusatz von cholalsaurem Natrium, bei Bluttemperatur stehen liefs und zu bestimmten Zeiten Gesammtstickstoff, Ammoniak und den Stickstoff der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Substanzen bestimmte, gelangte Er zu dem Resultate, dafs durch *cholalsaures Natrium* in der Concentration von 1, $^1/_2$ und selbst $^1/_4$ Proc. eine Einschränkung der *Fäulnifs* erfolgt; Er folgert daraus, dafs die Gallensäuren eine antiseptische Wirkung im Darme entfalten und hierdurch den Zerfall der stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe zu einfachen, für die Ernährung wenig vortheilhaften oder direct schädlichen Verbindungen verlangsamen.

A. Dastre[5]) hat durch Thierversuche gezeigt, dafs die *Galle bei der Verdauung der Fette* mitwirkt; das Pankreas allein vermag ebenso wenig, wie die Galle allein das eingeführte Fett zu verdauen und zu emulgioniren, dazu sind beide erforderlich.

Ellenberger und Hofmeister[6]) haben bezüglich der *Wirkung der Galle auf die Verdaulichkeit der Eiweifskörper*

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 81. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 8, 302. — [3]) Chem. Centr. 1888, 528. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 196. — [5]) Compt. rend. 106, 217. — [6]) Chem. Centr. 1888, 759.

gezeigt, dafs Galle die Eiweifskörper für den Magensaft sehr schwer verdaulich macht; die Gallenbestandtheile müssen offenbar mit den Eiweifskörpern chemische Verbindungen eingehen.

F. Röhmann[1]) hat Untersuchungen über *Secretion und Resorption im Dünndarm* angestellt, welche Ihn zu dem Schlusse führen, dafs für die Secretion und Resorption im Dünndarm die Gesetze der Filtration und Osmose nicht wesentlich in Betracht kommen; beide Processe sind bedingt durch die Lebensäufserung von Zellen, d. h. in letzter Instanz durch die sich in ihnen abspielenden, chemischen Vorgänge.

G. Pisenti[2]) studirte die *Beziehungen zwischen der Pankreaswirkung auf die Eiweifskörper und der Menge des Indicans im Urine.* Unterbindung des Pankreascanals bei Hunden vermindert die Indicanmenge des Harns, bei darauf folgender Einführung von Pankreaspepton wächst die Indicanmenge im Harn.

E. Stadelmann[3]) hat, weil die Untersuchungen von Hirschler[4]) über *Ammoniakbildung bei der Pankreasverdauung von Fibrin* den Einwand zulassen, dafs die Ammoniakbildung das Resultat der Fäulnifs war, die Hirschler nicht ausgeschlossen hatte, neue Versuche angestellt, bei denen das Pankreasinfus mit Salicylsäure und Thymol versetzt und gekochtes Fibrin verwendet wurde. Auch bei den so ausgeführten Versuchen wurde Ammoniak gefunden, wie bei den Versuchen von Hirschler, es mufste aber die Abscheidung desselben mit gebrannter Magnesia vorgenommen werden.

J. Blake[5]) hat einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem Er den Zusammenhang zwischen den *molekularen Eigenschaften* unorganischer *Verbindungen* und ihrer *Wirkung auf belebte Materie* behandelt.

Derselbe[6]) machte weitere[7]) Mittheilungen über die *Beziehungen zwischen Atomicität der Elemente* und deren *biologischer Wirkung.*

---

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. 41, 411. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1101. — [3]) Zeitschr. Biol. 24, 261. — [4]) JB. f. 1886, 1870. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 769; Chem. News 57, 194. — [6]) Compt. rend. 106, 1250. — [7]) JB. f. 1887, 2441.

J. Klein[1]) hat eine Abhandlung über die Beziehung *chemischer Eigenschaften zur Arzneiwirkung* veröffentlicht.

C. Meymott Tidy[2]) hat einen Vortrag gehalten über *Gift* und *Vergiftung*, in welchem Er historisch die Entstehung der beiden Begriffe verfolgt und die Frage: Was ist ein Gift? erörtert.

F. Sestini[3]) hat einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem Er die *Rolle des Kupfers in den lebenden Wesen* bespricht. Dieser Aufsatz enthält eine Zusammenstellung der Arbeiten über das Vorkommen des Kupfers in Pflanzen und vegetabilischen Nahrungsmitteln, sowie im Thierreiche, ferner die Beobachtungen über das Vorkommen des Kupfers im Wein, besonders in solchem, der von Trauben herstammt, die mit Kupfersalzen behandelt wurden. In einem weiteren Capitel wird die Wirkung besprochen, welche die minimalen, in den Nahrungsmitteln enthaltenen Kupferspuren auf die Gesundheit des Menschen ausüben können.

Roger[4]) hat an Thierversuchen die *giftigen Eigenschaften der Kupfersalze* studirt.

E. Mach[5]) hat bezüglich der *Ausscheidung des durch das Futter in den Thierkörper gelangten Kupfers* durch Versuche, in denen Kühe täglich Kupfervitriol mit dem Futter erhielten, festgestellt, dafs fast alles aufgenommene Kupfer als Schwefelverbindung mit den festen Excrementen ausgeschieden wurde, während Harn und Milch nur minimale Mengen enthielten; etwas höher war der Kupfergehalt des Blutes. Es findet auch eine Ablagerung des Kupfers im Thierkörper statt, und zwar in abnehmendem Grade in Leber, Pankreas, Nieren, Nervensystem, Muskeln.

Tracinski[6]) bespricht die oberschlesische *Zinkindustrie* und ihren *Einflufs auf die Gesundheit der Arbeiter.*

E. Stadelmann[7]) hat Untersuchungen über den *Icterus bei der acuten Phosphorvergiftung* angestellt.

W. W. Podwissotzky jun.[8]) hat *Veränderungen der Leber* bei acuter *Phosphor-* und *Arsenvergiftung* beschrieben.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] **26**, 918. — [2]) Chem. News **58**, 33, 44. — [3]) Ann. chim. farm. [4] **7**, 220. — [4]) Chem. Centr. 1888, 720. — [5]) Daselbst, S. 388. — [6]) Daselbst, S. 340. — [7]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 270. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1279.

Ziegler und Obolonsky[1]) haben experimentelle Untersuchungen über die *Wirkung des Arsens und Phosphors auf die Leber und die Niere* ausgeführt.

E. Weill[2]) empfiehlt die Anwendung der *Kohlensäure gegen gewisse Formen von Dyspnöe.*

Brown-Séquard und d'Arsonval[3]) haben nachgewiesen, dafs die *ausgeathmete Luft* des gesunden Menschen und der *Säugethiere* ein *heftig wirkendes Gift* von der Natur der Alkaloïde enthält.

R. Wurtz[4]) hat *flüchtige Basen in der Exspirationsluft* nachgewiesen, welche aus dem Blute in diese gelangen. Vorläufig hat Er in derselben Ammoniak und eine flüchtige, organische Base gefunden.

A. Béchamp[5]) theilte mit, dafs in der *ausgeathmeten Luft* eine *Zymase* enthalten ist, welche Stärkekleister verflüssigt und der die von Brown-Séquard und Baltus beschriebenen schädlichen Wirkungen dieser Luft zukommen dürften.

K. B. Lehmann[6]) hat den Grad der *Gesundheitsschädlichkeit* mehrerer *hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe* ermittelt. *Chlorwasserstoff* bewirkt in einer Verdünnung von 3,4 pro Mille mit Luft bei Thieren lebensgefährliche Erkrankungen, Menschen vertragen Luft mit 0,05 Proc. HCl nur kurze Zeit. Für *Ammoniak* bezeichnet Lehmann 0,3 Proc. als Grenze der Schädlichkeit, *Schwefelwasserstoff* wirkt weniger giftig als Chlor, erst Dosen über 0,7 pro Mille wirkten auf Thiere nach fünfstündigem Einathmen tödtlich. *Schwefelkohlenstoff* scheint besonders durch Beimengung unbekannter Verbindungen giftig zu wirken. *Anilin* wirkt sowohl auf Thiere, als auch auf den Menschen schon in kleinsten Dosen (0,1 Vol. pro Mille) ziemlich heftig ein.

O. Wyfs[7]) hat Untersuchungen über die *toxische Wirkung des Wassergases* und des sogenannten *Halbwassergases* ausgeführt, welche dessen grofse Giftigkeit ergaben, die lediglich durch den

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1472. — [2]) Compt. rend. 106, 611. — [3]) Daselbst, S. 106, 165. — [4]) Daselbst, S. 213. — [5]) Daselbst, S. 292. — [6]) Chem. Centr. 1888, 258. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 465.

grofsen Gehalt an Kohlenoxyd bedingt ist. — In einem von G. Lunge[1]) verfafsten Berichte sind Vorschläge zum Schutze gegen die Schädigung durch *Wassergas* enthalten.

Experimentelle Untersuchungen über die *Wirkung des Wassergases auf den thierischen Organismus* hat H. Schiller[2]) ausgeführt.

C. Martin[3]) hat Untersuchungen angestellt über die durch Anwendung eines Gemenges von *Stickoxyd und Sauerstoff* unter höherem Druck erzeugte *verlängerte Anästhesie.*

L. Pfeiffer[4]) bespricht die *Wirkung der schwefligen Säure* und ihre *Verwendung zur Herstellung von Nahrungs-* und Genufsmitteln. Unter Zugrundelegung der toxischen Wirkungen der schwefligen Säure will Er für einen Liter Wein nicht mehr als 20 mg und für einen Liter Bier nur 10 mg schweflige Säure gestatten.

C. Binz[5]) bespricht die *Wirkungen des Hydroxylamins* auf das Blut und die Nervencentren.

Ph. Limbourgh[6]) hat einen Beitrag geliefert zur Kenntnifs der *Wirkung neutraler Alkalisalze und des Harnstoffs* auf den Frosch.

D. Vitali[7]) hat, um das Wesen der *Vergiftung durch ätzende Alkalien* kennen zu lernen, die Einwirkung von Kalilauge auf frisches Fleisch studirt. Er beschreibt die Resultate dieser Einwirkung und eine Methode zum Nachweis ätzender Alkalien in Leichentheilen.

Pisenti[8]) hat Seine Ansichten über den Modus der *Wirkung des Bromkaliums* auf die Nervencentren mitgetheilt.

F. Marchand[9]) und J. Cahn[10]) haben weitere Beiträge zur Lösung der Frage der *Wirkung chlorsaurer Salze*[11]) geliefert.

G. Linossier[12]) hat Versuche über die *Localisation des*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 462. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1235. — [3]) Compt. rend. 106, 290. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1414. — [5]) Daselbst, S. 1103. — [6]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 342. — [7]) Chem. Centr. 1888, 607. — [8]) Ann. chim. farm. [4] 7, 183. — [9]) Chem. Centr. 1888, 472. — [10]) Daselbst, S. 473; Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 180. — [11]) JB. f. 1886, 1862. — [12]) Ber. 1888, 373.

Baryums im Organismus nach Intoxication durch ein Baryumsalz angestellt.

J. W. Mallet[1]) hat Untersuchungen über die *Alaun-Backpulver* und ihre Wirkung auf die Verdauung ausgeführt.

In einem Aufsatze von C. H.[2]) über die *Gesundheitsschädlichkeit des Nickels und Zinns* wird gegenüber den Bedenken, welche in neuerer Zeit gegen die Benutzung von Nickel zu Küchengeräthen erhoben wurden, auf Versuche hingewiesen, in denen längere Darreichung von essigsaurem Nickel bei den Versuchsthieren keinerlei Gesundheitsstörung hervorbrachte, weshalb ein Verbot der Nickelgeschirre nicht genügend motivirt erscheint. Während man früher die Benutzung des Zinns sowie verzinnter Geschirre zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln für unbedenklich hielt, gehen in neuerer Zeit die Ansichten darüber auseinander. Thatsache ist, dafs selbst verdünnte Lösungen schwacher Säuren Zinn auflösen. So hat man in conservirten Früchten, Gemüsen, condensirter Milch u. s. w., welche in Weifsblechbüchsen aufbewahrt waren, Zinn gefunden. Nach physiologischen Versuchen wirken die Zinnverbindungen entschieden schädlich.

A. Riche[3]) hat die *Wirkung der Nickelsalze* auf den Organismus an Thierversuchen studirt. Er gelangt zu dem Schlusse, dafs Nickelsalze Hunden und Meerschweinchen nicht mehr Gefahr bringen, als Eisensalze. Gefäfse von Nickel können daher auch für den Menschen zur Bereitung von Nahrungsmitteln unbedenklich angewendet werden.

Laborde und Riche[4]) haben die *physiologische Wirkung des Nickelsulfates* untersucht. Eine Lösung des Salzes wurde den Thieren theils subcutan, theils direct in die Vene eingespritzt. Beim Meerschweinchen war eine Dosis von 0,0625 g, subcutan applicirt, bereits tödtlich.

Dalche und Villejean[5]) haben Untersuchungen über die *Giftigkeit des Wismuths* an Thieren angestellt, denen Sie eine Lösung von Wismuthnitrat in Glycerin und Wasser injicirten.

---

[1]) Chem. News 58, 276, 284. — [2]) Dingl. pol. J. 268, 599. — [3]) Chem. Centr. 1888, 289. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 229.

Sie beschreiben eine Methode, nach der Sie das Wismuth in den Leichentheilen quantitativ bestimmten.

E. Brugnatelli[1]) hat die *Wirkungen des Calomels als Diureticum* studirt.

C. Bruck[2]) hat den *Einfluſs des Sublimates auf den Stoffwechsel* untersucht.

A. Yvert[3]) empfiehlt das *Quecksilberchlorid* als Heil- und prophylaktisches Mittel gegen die *Cholera*.

R. H. Chittenden und J. A. Blake[4]) haben die *Vertheilung des Antimons* in den Organen und Geweben des Körpers unter wechselnden Bedingungen untersucht. Ein Theil des aufgenommenen Antimons geht schnell in den Harn über, die Leber bildet eine Hauptablagerungsstätte für dasselbe.

L. Fredericq[5]) hat die *physiologische Wirkung der Blutentziehungen* studirt.

Muneo Kumagawa[6]) hat die *Wirkung einiger antipyretischer Mittel auf den Stoffwechsel* untersucht, und zwar kamen in Anwendung: *benzoësaures Natron*, *salicylsaures Natron*, *Antifebrin*, *Antipyrin* und *Chinin*.

F. Henrijean[7]) hat den *Einfluſs antithermischer Mittel auf die Oxydationen im Organismus* untersucht.

P. Albertoni und G. Pisenti[8]) haben die *Wirkungen des Acetons und der Acetessigsäure auf die Nieren* untersucht.

Thudichum[9]) macht darauf aufmerksam, daſs die verschiedenen *Aconitinsorten* des Handels *verschieden energisch wirken* und verschiedene chemische Reactionen zeigen. Es involvirt daher die Anwendung des Aconitins groſse Gefahren.

R. Dubois[10]) hat die *physiologische Wirkung des Aethylenchlorids auf die Cornea* untersucht.

Panas[11]) hat gleichfalls die *Wirkungen des Aethylenchlorids*

---

[1]) Ann. chim. farm. [3] 7, 65. — [2]) Chem. Centr. 1888, 862. — [3]) Compt. rend. 107, 695. — [4]) Ber. 1888, 257. — [5]) Daselbst, S. 260. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1084. — [7]) Ber. 1888, 259. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1214. — [9]) Daselbst, S. 610. — [10]) Compt. rend. 107, 482, 695. — [11]) Daselbst, S. 921.

auf das Auge studirt, ist aber dabei zu anderen Resultaten gekommen als R. Dubois (S. 2446).

D. J. Leech[1]) hat vergleichende Untersuchungen über die *Wirkung des Spiritus aetheris nitrosi* und einer Lösung von *Aethylnitrit* angestellt.

G. Gaglio[2]) hat die *Wirkung* des *Alanins* durch Versuche an Thieren untersucht.

A. Mairet und Combemale[3]) haben die Resultate von Experimentaluntersuchungen über den *degenerirenden Einflufs des Alkohols auf die Nachkommen* mitgetheilt.

Laborde[4]) veröffentlicht die Resultate von Experimentaluntersuchungen über die *Giftigkeit des Alkohols.*

P. Albertoni und G. Pisenti[5]) haben die *Wirkung des Aldehyds auf den thierischen Organismus* untersucht.

N. Kowalewsky[6]) hat die *Einwirkung des Alloxantins auf das Blut* untersucht.

F. Gürtler[7]) empfiehlt das *Amylenhydrat als Hypnoticum.*

Nach G. Buschan[8]) vermag das *Amylenhydrat* als *Hypnoticum* Chloral und Paraldehyd zu ersetzen und hat vor diesen manche Vorzüge.

T. Lauder Brunton[9]) hat eine Notiz über die *Wirkung des Amylnitrits* veröffentlicht.

Herczel[10]) bespricht die *Wirkungen des Anilins*, *Acetanilids* und *Campheranilins.*

v. Leer[11]) weist nach, dafs die antipyretischen *Wirkungen des Antifebrins* nicht durch dessen antiseptische Wirkung erklärt werden können.

Beobachtungen über die *Wirkungen des Antipyrins* hat G. Mariotti[12]) mitgetheilt.

R. Wurtz[13]) hat die *Giftigkeit* der bei der *alkoholischen Gährung* auftretenden *Basen* untersucht.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 13, 490. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 7, 65. — [3]) Compt. rend. 106, 667. — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1369, 1423. — [5]) Chem. Centr. 1888, 862. — [6]) Ber. 1888, 408. — [7]) Chem. Centr. 1888, 484. — [8]) Daselbst, S. 608. — [9]) Pharm. J. Trans. [3] 13, 491. — [10]) Chem. Centr. 1888, 802. — [11]) Daselbst, S. 930. — [12]) Ann. chim. farm. [4] 7, 90. — [13]) Compt. rend. 106, 363.

E. Salkowski[1]) hat das *Verhalten des Benzoësäureanhydrids im Organismus* untersucht. Dasselbe wirkt stark fäulnifswidrig, wie Benzoësäure; mit frischgehacktem Fleisch oder Eiweifs und Wasser digerirt, geht es gröfstentheils in Benzoësäure über, Verdauungssäfte führen nur einen kleinen Theil des Anhydrids in Benzoësäure über. Von dem in den Magen eingeführten Anhydrid wird ein erheblicher Theil resorbirt, ohne dafs erkennbare Störungen entstehen, im Harne erscheint darauf Benzoësäure resp. Hippursäure. Die antiseptische Wirkung im Darmcanal giebt sich durch eine mäfsige Abnahme der Aetherschwefelsäuren im Harne zu erkennen. Die Wirkung auf den Eiweifszerfall ist beim Hunde im Stickstoffgleichgewicht gering.

Nach A. Mosso[2]) enthält das *Blut* der *Mureniden* einen giftigen Körper, dessen physiologische Wirkungen Er untersucht hat und der wahrscheinlich zu den Eiweifskörpern gehört.

Behring[3]) behauptet, dafs *Ptomaïne*, insbesondere *Cadaverin*, ohne Mitwirkung von Mikroorganismen *Eiter zu erzeugen* vermögen. *Jodoform* zerstört Cadaverin, daher die Wirkung desselben, welche die Eiterung verhindert. Behring hat entgegen Brieger's Angaben gefunden, dafs das Cadaverin giftig ist. Dafs Jodoform virulenten Eiter in gutartigen umwandelt, hängt mit der Einwirkung desselben auf die im letzteren enthaltenen organischen Verbindungen zusammen. Eiter und mit Staphylokokken inficirtes Blutserum lieferten, mit Jodoform gemischt und im Brutschrank aufbewahrt, von Tag zu Tag sich steigernde Mengen von in Wasser löslichen Jodverbindungen. Bei sterilem Blutserum konnte eine Zersetzung des Jodoforms nicht constatirt werden.

Th. Weyl[4]) hat die *Wirkungen des Anthrarobins* und *Chrysarobins* untersucht.

G. Hoppe-Seyler[5]) hat die Wirkung des *Chinotoxins*, d. i. des Dimethylsulfats des Dichinolylins, auf den Organismus studirt.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 186. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 8, 198. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1008. — [4]) Daselbst, S. 1276. — [5]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 241.

E. Godart[1]) hat die *Wirkungen des Chrysarobins* untersucht.

C. Liebermann[2]) ist der Ansicht, dafs die Wirkung des als Heilmittel gegen Hautkrankheiten verwendeten Chrysarobins auf dessen Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, beruht, und empfiehlt demgemäfs als *Ersatzmittel für Chrysarobin* in der Therapie die Reductionsproducte der technischen Alizarinfarbstoffe, welche Er als *Anthrarobine* bezeichnet.

D. Baldi[3]) hat den Modus der *Wirkung* des *Cocaïns* untersucht.

R. Fleischer[4]) hat die *Wirkung des Cocaïns* auf das Nervensystem und den thierischen Stoffwechsel studirt.

P. Langlois und Ch. Richet[5]) haben den *Einflufs der Körpertemperatur auf die Wirkung des Cocaïns* studirt.

W. v. Schroeder[6]) hat über die *diuretische Wirkung* des *Caffeïns* und der zu derselben Gruppe gehörenden Substanzen Thierversuche angestellt.

Th. Weyl[7]) hat durch Versuche an Kaninchen und Hunden nachgewiesen, dafs das als *Saffransurrogat* verwendete *Dinitrokresol-Kalium* oder *-Ammonium* giftig ist, weshalb dessen Anwendung zum Färben von Nahrungsmitteln nicht empfohlen werden kann.

Auch V. Gerlach[8]) fand, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Weyl[9]), dafs das als *Safransurrogat* zum Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln häufig verwendete *Dinitrokresol-Kalium* resp. *-Ammonium* giftig wirkt.

A. Bockai[10]) hat die *Wirkung einiger Bestandtheile der Fäces auf die Darmbewegung* untersucht, und zwar verwendete Er zu Seinen Versuchen Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Propionsäure, Capronsäure, Caprylsäure, Valeriansäure, Phenol, Indol und Skatol.

---

1) Chem. Centr. 1888, 803. — 2) Ber. 1888, 447. — 3) Ann. chim. farm. [4] 8, 241. — 4) Chem. Centr. 1888, 1277. — 5) Compt. rend. 106, 1616. — 6) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 85. — 7) Ber. 1888, 512; Chem. Centr. 1888, 1277. — 8) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 290. — 9) Oben und JB. f. 1887, 2664. — 10) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 154.

V. Gerlach [1]) bespricht die *physiologischen Wirkungen künstlicher Farbstoffe.*

Th. Weyl [2]) hat die Resultate von Untersuchungen über die *Wirkung künstlicher Farbstoffe* auf den thierischen Organismus mitgetheilt, bei denen als Versuchsthiere Hunde dienten. Das *Naphtolgrün* erwies sich unschädlich, dagegen sind *Dinitrokresol* und *Dinitro-α-naphtol* giftig, die *Sulfosäure* des letzteren aber nicht giftig.

J. Pohl [3]) hat die physiologische *Wirkung* einiger *substituirter Fettsäuren*, und zwar der *Monochloressigsäure*, *Dichloressigsäure* und *Monobromessigsäure*, untersucht.

Rywosch [4]) hat experimentell die *Wirkung der Gallensäuren* geprüft und folgende Resultate erhalten: Die Galle vermag rothe und weiſse Blutkörperchen, sowie andere thierische Zellen aufzulösen. Der quergestreifte, sowie der Herzmuskel verliert durch sie seine Irritabilität unter völliger Gerinnung der Muskelsubstanz. Die wirksamen Bestandtheile der Galle sind die tauro- und glykocholsauren Salze, sowie ihre Derivate, die Choloïdinsäure und die Cholsäure; auch die chenocholsauren und hyocholsauren Salze sind im hohen Grade giftig. Das *chenocholsaure Natrium* ist am giftigsten und 14 mal wirksamer, als das am wenigsten toxische *glykocholsaure Natrium.* Die Körper der Saponingruppe sind in pharmakologischer Beziehung der Gallensäure ähnlich und geben auch die Pettenkofer'sche Reaction.

H. Grisson [5]) hat das *Verhalten der Glycoside im Thierkörper* studirt.

V. Vittorio und G. Elvidio [6]) haben Ihre Erfahrungen über die localen *anästhesirenden Wirkungen* des *Helleboreïns* mitgetheilt.

M. Friedländer [7]) hat die *Wirkung des Isopropylalkohols auf den thierischen Organismus* untersucht.

D. Baldi [8]) hat Untersuchungen ausgeführt über die

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1007. — [2]) Ber. 1888, 2191. — [3]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 142. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1413. — [5]) Daselbst, S. 1102. — [6]) Ann. chim. farm. [4] 7, 159. — [7]) Chem. Centr. 1888, 674. — [8]) Ann. chim. farm. [4] 7, 205.

narcotische Eigenschaft der in eine Verbindung statt des Wasserstoffes eingeführten *Fett-Kohlenwasserstoffe.*

Th. J. Mays[1]) hat die *physiologische Wirkung des Kreatins und Kreatinins* untersucht; dieselben hoben den Stillstand eines ermüdeten Froschherzens bereits in einer Verdünnung von 1 : 2000 auf.

Jessner[2]) hat einen Beitrag geliefert zur Kenntnifs der *Einwirkung des Kreolins auf die Schleimhäute.*

N. Kowalewski[3]) hat die *Wirkung* von *Methylenblau auf die Säugethiere* untersucht.

L. Lucatello[4]) beschreibt die Erscheinungen bei einer *acuten Morphinvergiftung.*

F. Marino Zuco[5]) hat eine chemische Untersuchung der *Nebennierenkapseln* ausgeführt und darin *Neurin* und phosphorhaltige organische Säuren, namentlich *Phosphorglycerinsäure* gefunden. Der Verbindung des Neurins mit diesen Säuren schreibt Er die giftige Wirkung des wässerigen Auszuges jener Kapseln zu.

G. Guarnieri und F. Marino-Zuco[6]) haben die toxische Wirkung des wässerigen Extractes der *Nebennierenkapseln* durch Thierversuche nachgewiesen. Zusatz von Salzsäure macht dieses Extract fast wirkungslos.

E. Gley[7]) bespricht die Giftigkeit des *Oubaïns* und *Strophantins*, welche beide Herzgifte sind.

Ellenberger und V. Hofmeister[8]) beschreiben Darstellung und Eigenschaften der *α*- und *β*-*Oxynaphtoësäure* (*Naphtolcarbonsäure*) und deren *antiseptische Wirkung.*

G. Salomon[9]) hat die *physiologischen Wirkungen* des *Paraxanthins* untersucht.

R. Dubois und L. Vignon[10]) haben die *physiologischen Wirkungen* des *p*- und *m-Phenylendiamins* untersucht.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1085. — [2]) Daselbst, S. 930. — [3]) Daselbst, S. 530. — [4]) Ann. chim. farm. [4] 8, 124. — [5]) Gazz. chim. ital. 18, 199. — [6]) Daselbst, S. 207. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1182. — [8]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 24, 261. — [9]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 187. — [10]) Compt. rend. 107, 533.

P. Livierato[1]) hat die *Wirkungen* des *Phenacetins* untersucht.

F. Coppola[2]) hat die Resultate einer Untersuchung über die *physiologische Wirkung des Pilocarpins* und seiner *Derivate* mitgetheilt.

Oechsner de Coninck[3]) hat beobachtet, dafs *salzsaures Pyridin den Organismus des Hundes unverändert durchwandert.*

P. Hepp[4]) berichtete über die Resultate von Thierversuchen betreffend die *Wirkung der Quecksilberäthylverbindungen* und das Verhältnifs der *Quecksilberäthylvergiftung* zur *Quecksilbervergiftung.*

Dujardin-Beaumetz[5]) veröffentlichte Gutachten über die Frage der *Zulässigkeit des Saccharins zur Bereitung von Nahrungsmitteln.*

Barduzzi[6]) empfiehlt das *Salol* zur localen Behandlung der *venerischen* und *Hautkrankheiten.*

G. Bufalini[7]) hat über den *therapeutischen Werth* des *Sozojodols* Untersuchungen angestellt.

Paschkis und Zerner[8]) haben an Thierversuchen die *Wirkung des Strophantins* studirt.

G. Traversa[9]) hat ebenfalls die *Wirkung des Strophantins* untersucht.

C. Lazzaro[10]) hat die *Wirkungen des Strychnins auf das Herz* beschrieben.

G. Gaglio[11]) hat Untersuchungen über die *Strychninvergiftung* ausgeführt.

Derselbe[12]) hat die *Wirkung des Stickoxyduls bei Strychninvergiftung* untersucht.

Untersuchungen über die *Wirkung des Sulfonals* und verwandter Verbindungen liegen vor von A. Kast[13]), H. Rosin[14]), C. Oestreicher[14]) und G. Rabbas[14]).

---

1) Ann. chim. farm. [4] 8, 365. — 2) Daselbst, S. 81. — 3) Ber. 1888, 410. — 4) Chem. Centr. 1888, 475. — 5) Monit. scientif. [4] 2, 944, 945. — 6) Chem. Centr. 1888, 803. — 7) Ann. chim. farm. [4] 7, 308; Chem. Centr. 1888, 1009. — 8) Chem. Centr. 1888, 1182. — 9) Ann. chim. farm. [4] 7, 371. — 10) Daselbst 8, 164. — 11) Daselbst 7, 162. — 12) Daselbst, S. 175. — 13) Chem. Centr. 1888, 718. — 14) Daselbst, S. 1103.

R. Werner[1]) hat die *Einwirkung der Galle* und der *gallensauren Salze* auf die *Nieren* untersucht.

F. Borgiotti[2]) hat die therapeutische Wirkung von *Adonis aestivalis* untersucht.

L. Lewin[3]) hat die *physiologische Wirkung* der Cactee *Anhalonium Lewinii* und des daraus dargestellten basischen Körpers *Anhalonin* untersucht.

G. Bufalini[4]) hat eine Mittheilung gemacht über die therapeutische Anwendung von *Cascara sagrada.*

E. Gaucher, Combemale und Marestang[5]) haben die *physiologische Wirkung* der *Hedwigia balsamifera*, eines Baumes aus der Familie der Therebinthaceen, welcher in den Antillen wächst, studirt.

G. Trovati[6]) hat den *Einflufs* der *Hydrastis*, des *Ergotins* und der *Hamamelis virginica* auf den *Lungenkreislauf* untersucht.

Th. Jüngst[7]) hat die *Wirkung* von *Sedum acre* und von dem daraus dargestellten Alkaloïd untersucht.

V. Galtier[8]) hat nachgewiesen, dafs das *Wuth-Virus* seine Wirksamkeit auch in vergrabenen Cadavern längere Zeit behält.

G. Socmani[9]) hat in einem Aufsatze über die *Neutralisation des virus tubercularis* die Wirkung verschiedener Substanzen auf dieses Virus beschrieben.

C. Heydrich[10]) ist der Ansicht, dafs *Arsen in Leichen* ohne vorausgegangene Vergiftung enthalten sein kann, indem es aus Pflanzen, die auf arsenikhaltigem Boden gewachsen sind, in den menschlichen Körper gelangt. Nach Heydrich soll Arsen bisweilen vorkommen in *Kartoffel*knollen, *weifsen Rüben*, *Kopfkohl.* Neugeborene Kinder, sowie Säuglinge, können Arsen aus der Placenta, sowie aus der Muttermilch aufnehmen, wie aus der Beobachtung der Kinder von Arsenikesserinnen hervorgeht.

---

[1]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **24**, 31. — [2]) Ann. chim. farm. [4] **7**, 3. — [3]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **24**, 401. — [4]) Ann. chim. farm. [4] **7**, 88. — [5]) Compt. rend. **107**, 544. — [6]) Ann. chim. farm. [4] **8**, 271. — [7]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **24**, 315. — [8]) Compt. rend. **106**, 364. — [9]) Chem. Centr. 1888, 456. — [10]) Daselbst, S. 202.

Leufen[1]) empfiehlt zum *Einbalsamiren von Leichen* folgende Lösung: 20 Arsentrioxyd, 30 Quecksilberchlorid, 3250 5procentiges Carbolwasser, 200 Alkohol. Zur Conservirung einzelner Leichentheile dient folgende Mischung: 3 Jod, 250 Methyläther, 25 absoluter Alkohol und 12 Schwefelsäure.

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

a) Gährung und Fäulnifs.

Ein Vortrag von F. Spurr[2]) über *Gährung* vom historischen, biologischen und chemischen Gesichtspunkte enthält ein kurzes Resumé der hauptsächlichsten bis jetzt über Gährung bekannten Thatsachen.

F. Hüppe[3]) fafst Seine Ansicht über die *Gährungsfrage* in folgenden Sätzen zusammen: Ursachen im dynamischen Sinne sind die in den gährfähigen Körpern angehäuften Spannkräfte. Die erste Bedingung für den Uebergang dieser Spannkräfte in lebendige Kräfte ist die relativ labile Gruppirung der Atome und Atomcomplexe in den Molekülen der gährfähigen Körper. Die weiteren Bedingungen sind Concentrationen, Reactionen, Temperatur, Licht etc. Der Anstofs wird durch Uebertragung anorganischer und organischer Bewegungsformen bewirkt. Spontan am universellsten ausgebildet und dadurch theoretisch und praktisch am wichtigsten ist der Anstofs, welchen Mikroorganismen durch ihr Leben ertheilen. Dieser biologische Anstofs ist durch Anpassung zu einem specifischen geworden und insofern sind immer specifische Gährungen durch specifisch angepasste Mikroorganismen, Arten, Varietäten, Rassen, Modificationen veranlafst.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1284. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 892. — [3]) Chem. Centr. 1888, 796 (Ausz.).

Das Wesen der specifischen Wirkung wird durch eine Summe von Anpassungserscheinungen bedingt, von denen die auf die intramolekulare Athmung bezügliche *Anaërobiose* nur eine ist, welche sich übrigens ganz verschiedengradig entwickelt vorfindet. Die Bildung trennbarer Enzyme hat sich als eine Anpassung an die Ernährung gleichfalls ganz verschieden entwickelt, aber so, dafs offenbar der Ausgangspunkt die intracellulare, protoplasmatische Verdauung ist. Oxydationen und Spaltungen auf der einen, Reductionen und Synthesen auf der anderen Seite kommen jedem Protoplasma, jeder Zelle zu, sie sind ferner in der einfachsten Form an das lebende Protoplasma und seine Ernährung auf innigste Weise gebunden, und auch die intramolekulare Athmung erscheint in der einfachsten Form mit der Ernährung, sowie dem Aufbau eng verknüpft. Alle specifischen Anpassungen bis zur Bildung qualitativer Differenzen und Eigenschaften sind aus quantitativen Summirungen einiger einfacherer, allgemeinerer Functionen entstanden. Für die Praxis resultiren hieraus folgende allgemeine Anhaltspunkte. Durch Verwendung von Reinculturen kann man sich auch durch Uebertragung bestimmter Anstöfse fast unabhängig von Zufälligkeiten machen. Aber auch dieses in der Bierbrauerei durch Hansen [1]) eingeführte Princip ist noch nicht das letzte Ziel. Jede Gährung durch Reinculturen verzichtet auf gewisse angenehme Geschmacksverbesserungen, welche durch das Neben- und Nacheinanderwirken von verschiedenen Organismen bewirkt werden, während sie unangenehme Geschmacksbeeinflussungen hintenanhält. Es ist deshalb zunächst klarzustellen, welche Organismen eine Gährung unangenehm beeinflussen, und letztere müssen ausgeschlossen werden. Ferner ist zu ermitteln, welche Neben- und Nachgährungen eine Hauptgährung günstig und angenehm beeinflussen, und praktisch mufs dahin gestrebt werden, auch diese Processe genau so zu beherrschen, wie den namengebenden Hauptprocefs.

O. Nasse [2]) untersuchte, wie weit *gährungsfähige Stoffe* auch andere nahestehende, nicht direct gährungsfähige zum *Eintritt der*

---

1) JB. f. 1887, 2367. — 2) Chem. Centr. 1888, 973 (Ausz.).

Gährung veranlassen könnten. Das Resultat war überall ein negatives, und bleibt somit die sogenannte *secundäre Gährung* unerwiesen.

Duvin[1]) berichtete über den Einfluſs der *Kohlensäure* auf die *Gährung*. Jeder Ueberschuſs an Kohlensäure ist der Gährung schädlich, und kann solche in schlecht gelüfteten Localen binnen 12 Stunden zum Stillstand kommen. Der Luftzutritt ist demnach ein gutes Förderungsmittel für die Gährung, und wo diese unvollständig oder fehlerhaft verläuft, z. B. in tiefen Bottichen, kann sie durch Einblasen eines Luftstromes zur Entfernung der Kohlensäure wieder in richtigen Gang gebracht werden. Umgekehrt genügt die Bedeckung eines Gährbottichs mit einer 0,02 mm hohen Oelschicht, um die alkoholische Gährung zu stören und Essigsäuregährung eintreten zu lassen. Bei normaler Gährung bildet die Kohlensäure an der Oberfläche der Flüssigkeit einen dichten Schaum, und der auf den Luftblasen vertheilte Schaum geht leicht in Aldehyd über. Bei Anwesenheit gröſserer Mengen von Kohlensäure wird die Entwickelung der Buttersäure-, aber nicht der Milchsäurefermente gehindert.

G. Cuboni[2]) weist auf die Wichtigkeit der von Müller-Thurgau dem zehnten deutschen Weinbaucongresse 1886 vorgelegten Resultate Seiner Untersuchungen über den Einfluſs der *Temperatur* auf die *Mostgährung* (daſs die Gährung des Mostes um so schneller beginnt und verläuft, je mehr die Temperatur sich 30° nähert; daſs die Fermentzellen bei 40° gewöhnlich nicht mehr fähig sind, sich im Moste zu vervielfältigen und alkoholische Gährung hervorzurufen, und daſs manche Weine bei gewissen Temperaturen nicht vollständig vergähren, weil der gebildete Alkohol die Thätigkeit der Saccharomyceten hemmt) auch für die italienischen Weine hin, und sucht damit zu Versuchen anzuregen, welche diesen Einfluſs der Temperatur auf die Mostgährung bei den italienischen Weinen feststellen sollen.

L. Portes[3]) hat die Resultate Seiner Versuche über *Wein-*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1209 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 15, 548. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 210 (Ausz.).

gährung, welche unter Zusatz von Weinsäure, von Calciumtartrat, von Calciumtartrat und Weinsäure, von Calciumsulfat, von Calciumsulfat und Weinsäure, von Calciumphosphat unternommen wurden, tabellarisch zusammengestellt.

Henninger und Sanson[1]) haben, nachdem Ersterer schon früher[2]) das Vorkommen von *Isobutylenglycol* in Bordeaux-Rothwein gezeigt hatte, jetzt auch auf experimentellem Wege nachgewiesen, dafs bei der alkoholischen Gährung des Zuckers mit Hefe *Isobutylenglycol* gebildet wird, welches mit dem von Névolé[3]) aus Isobutylenbromid durch Kochen mit Kaliumcarbonat erhaltenen Isobutylenglycol vollkommen identisch ist.

E. Claudon und E. Ch. Morin[4]) studirten die *Producte* der *alkoholischen Gährung* und untersuchten zu dem Ende die *Gährung* von *Zucker* durch *elliptische Hefe.* Als Product erhielten Sie hierbei für 100 kg: Aldehyd (Spuren), Aethylalkohol (50 615 g), normalen Propylalkohol (2,0 g), Isobutylalkohol (1,5 g), Amylalkohol (5,10 g), Oenanthyläther (2,0 g), Isobutylenglycol (158,0 g), Glycerin (2120,0 g), Essigsäure (205,3 g), Bernsteinsäure (452,0 g) und Furfurol (Spuren). Um hiermit die Gährung von Traubensaft mittelst elliptischer Hefe in Vergleich zu ziehen, wurde ein *Cognac-Weinsprit* untersucht und in demselben, neben Aethyl-, normalem Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, auch das Vorhandensein von normalem Butylalkohol nachgewiesen, welcher unter den Gährungsproducten des Zuckers nicht gefunden war. Die Untersuchung eines Weinsprits von Surgères ergab für einen Hectoliter: Aldehyd (Spuren), Aethylalkohol (50 837 g), normalen Propylalkohol (27,2 g), Isobutylalkohol (6,5 g), Amylalkohol (190,2 g), Furfurol und Basen (2,2 g), Weinöl (7,6 g), Essigsäure und Buttersäure (Spuren), Isobutylenglycol (2,2 g), sowie Glycerin (4,4 g). Hieraus wird geschlossen, dafs die Gährung einer Zuckersubstanz mittelst reiner elliptischer Hefe, bei Ausschlufs aller fremden Sporen, aufser Aethylalkohol Aldehyd, normalen Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Isobutylen-

---

[1]) Compt. rend. 106, 208. — [2]) JB. f. 1882, 1164. — [3]) JB. f. 1876, 346 und 384. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 49, 178.

glycol, Glycerin, Furfurol, Basen und eine gewisse Menge eines schlecht zu definirenden Productes, vielleicht Oenanthäther, liefert; dafs das Product der Gährung von *Trauben* die gleichen Producte enthält, aber in beträchtlich gröfserer Menge, als wenn man mit reinem Zucker und reiner Hefe operirt; dafs diese Gährung also vielleicht durch fremde Hefen oder Bacillen verunreinigt sein kann, welche ebenfalls auf den Zucker einwirken und Producte liefern, die sich bei der normalen Gährung des Zuckers nicht finden.

Ed. Ch. Morin[1]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung über von Ihm aus *alkoholischen Gährflüssigkeiten* abgeschiedene *Basen*. Es gelang Ihm, aus den Fuselölen drei Basen abzuscheiden, deren Siedepunkte bei 155 bis 160°, 171 bis 172° und bei 185 bis 190° liegen. Von ihnen ist nur die bei 171 bis 172° siedende *Base* bis jetzt näher untersucht und hat die Analyse derselben zu der Formel $C_7H_{10}N_2$ geführt. Die Base ist äufserst leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, bildet im reinen Zustande eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von äufserst unangenehmem, nur sehr schwach an Pyridinbasen erinnerndem Geruch, giebt ein in feinen, weifsen Nädelchen krystallisirendes Chlorhydrat und verbindet sich mit Jodäthyl zu einer in gelben Nädelchen krystallisirenden Verbindung. Die Basen geben folgende äufserst empfindliche Reactionen, welche zum Nachweis derselben in den Alkoholen dienen können: eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium scheidet auf Zusatz von Salzsäure damit einen in gelben Nadeln krystallisirenden, Quecksilberchlorid einen weifsen, flockigen, Phosphorwolframsäure einen weifsen, Phosphormolybdänsäure einen gelben Niederschlag ab.

Zu obiger Mittheilung bemerkte Tanret[2]), dafs die von Morin aus den Producten der alkoholischen Gährung abgeschiedene *Base*, $C_7H_{10}N_2$, in ihrer Formel und Eigenschaften mit einer der von Ihm[3]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Glukose erhaltenenen und Glykosine benannten Verbindungen,

---

[1]) Compt. rend. 106, 360. — [2]) Daselbst, S. 418. — [3]) JB. f. 1885, 1733 f.

nämlich mit dem *β-Glykosin*, $C_7H_{10}N_2$, vollkommen übereinstimmt.

W. E. Stone und B. Tollens[1]) berichteten über *Gährungsversuche* mit *Galactose*, *Arabinose*, *Sorbose* und anderen Zuckerarten. Die Versuche wurden mit gewöhnlicher und mit gereinigter Bierhefe angestellt; als Hefenährlösung diente ein mittelst Kochen von frischer Hefe mit Wasser (5 g Hefe auf 50 ccm Wasser) bereiteter Hefenauszug, welcher natürlich alle löslichen Bestandtheile der lebendigen Hefe enthält und ebenso gut, wenn nicht besser als andere Nährstoffgemenge (Ammonium-, Kalium-, Calciumsalze, Pepsin, Fleischextract, Asparagin) wirkt. Versuche ergaben, dafs *Galactose* mit gewöhnlicher und ebenso auch mit gereinigter Bierhefe und Nährlösung zwar langsamer als Dextrose, Rohrzucker und Lävulose, aber annähernd ebenso vollständig vergährt wie letztere, dafs auch *Sorbose* mit gewöhnlicher Bierhefe und Nährlösung, wenn auch langsam und weniger vollständig, gährt, sowie dafs *Arabinose* mit rein gezüchteter Hefe gar nicht, mit gewöhnlicher Bierhefe und Nährlösung nur sehr langsam und unvollständig gährt. Wahrscheinlich ist die bei der Arabinose beobachtete Gährung aber keine rein alkoholische gewesen, sondern vielleicht auf Rechnung fremder Organismen zu setzen, welche sich neben der Hefe entwickelt haben. *Milchzucker* zeigte noch schwächere Gährung als Arabinose. Nach diesen Versuchen kann man die untersuchten Zuckerarten gemäfs ihrer gröfseren oder geringeren Gährungsfähigkeit in folgende Reihe bringen: *Dextrose*, *Lävulose*, *Galactose*, *Sorbose* (Arabinose, Milchzucker). Schliefslich wurde in Folge einer Untersuchung von Bourquelot[2]), nach welcher reine Galactose für sich nicht gährungsfähig sein und nur dann leicht in Gährung übergehen sollte, sobald etwas Dextrose oder Lävulose, also eine leicht gährende Glykose zugegen ist, noch eine Reihe von Versuchen mit einer durch viermaliges Umkrystallisiren auf das Sorgfältigste gereinigten Galactose angestellt, welche genau dasselbe ergaben, wie die früheren Versuche, nämlich, dafs Galac-

[1]) Ann. Chem. **249**, 257; Ber. 1888, 1572. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2460.

tose mit gewöhnlicher Bierhefe und Nährlösung zwar langsamer als Dextrose, aber annähernd ebenso vollständig vergährt wie letztere. Das negative Resultat von Bourquelot ist wahrscheinlich der Nichtanwendung von Nährlösung oder auch der ungeeigneten Beschaffenheit der letzteren, vielleicht auch der Hefe zuzuschreiben.

Em. Bourquelot[1]) hat Versuche über die *alkoholische Gährung* von *Galactose* angestellt und gefunden, dafs die letztere im vollkommen reinen Zustande in Gegenwart von Bierhefe bei 15 bis 16° nicht gährt, dafs sie aber der Gährung unterliegt bei Gegenwart von Glukose, Lävulose oder Maltose. Diese wirken jedoch in verschiedenem Grade gährungsbegünstigend auf die Galactose ein, am meisten Dextrose, dann Lävulose, endlich Maltose.

V. Marcano[2]) hat Seine Studien[3]) über *Peptongährung* fortgesetzt. Während nach den früheren Versuchen die Peptongährung auf Zusatz von *Agaven*saft zu dem gekochten Fleische in 36 Stunden vor sich geht, erfolgt sie nach neueren Untersuchungen in fünf bis sechs Stunden, auch wenn das *Pflanzengewebe*, aus welchem vorher der Saft ausgeprefst ist, dem Fleische zugesetzt wird, und mufs hiernach die Fähigkeit, die *Albuminoïde* zu peptonisiren, der lebenden vegetabilischen Zelle zugeschrieben werden.

G. Arcangeli[4]) berichtete über *Brotgährung*. Nach Ihm ist die Gegenwart des Zuckers im Mehle die Ursache, dafs im Teige keine Fäulnifs eintreten kann. Die Bedeutung der Zuckerarten für die Brotgährung geht daraus hervor, dafs diese Gährung völlig oder fast ganz aufhört, sobald die Zuckerarten erschöpft sind. In allen Brothefen fanden sich *Saccharomyces minor Engel* und *Bacillen*. Bei Culturen des Saccharomyces minor in Nährflüssigkeiten von Glykose und Eiweifskörpern oder von Gelatine und Honig, ergab sich leicht die alkoholische Gährung. Bei Verpflanzung der Brothefe in Gelatine nach Koch

---

[1]) Compt. rend. 106, 283. — [2]) Daselbst 107, 117. — [3]) JB. f. 1884, 1422. — [4]) Chem. Centr. 1888, 974.

ergaben sich constant Culturen mit Ueberwiegen eines Bacillus, der in Allem dem *Bacillus subtilis Praz* entsprach. Dieser Bacillus gab in saurer, neutraler, oder schwach alkalischer Gelatine niemals Gasentwickelung oder Gährung, sondern, ebenso wie es der Bacillus subtilis thut, nur eine Verflüssigung der Gelatine. Die vom gährenden Teige entwickelten Gase und Dämpfe enthalten deutlich Alkohol. Die saure Reaction der alten Hefe kommt vorwiegend der Essigsäure zu, welche durch die Wirkung des *Saccharomyces minor* und des *Saccharomyces Mycoderma* gebildet wird. Die Hauptrolle bei der Brotgährung kommt der durch den Saccharomyces minor der Hefe hervorgerufenen alkoholischen Gährung zu. Der in der Hefe vorwiegende Bacillus ist die Art „subtilis“; derselbe hat nur eine secundäre Wirkung, indem er die Eiweifskörper des Klebers theilweise löslich macht.

C. Dünnenberger[1]) hat *bacteriologisch - chemische Untersuchungen* über die beim *Aufgehen des Brotteiges wirkenden Ursachen* angestellt und gefunden, dafs Sprofshefe nur wahre Zuckerarten direct oder indirect, d. h. nach erfolgter Inversion vergährt, dafs die Sprofshefe Stärke weder in alkoholische Gährung zu versetzen, noch auch nur zu saccharificiren vermag, dafs in künstlichen Nährmitteln gezüchtete Sprofshefe ihre Gährtüchtigkeit theilweise oder ganz einbüfst, dafs sie in günstigen Nährsubstraten eine gewisse saure Reaction verträgt und dafs die Sprofshefe ein chemisch wirksames Enzym, das *Invertin*, ausscheidet, welches gewisse *Zuckerarten* (*Disaccharate*) invertirt, Stärke aber nicht verändert. Die bei der Untersuchung berücksichtigten *Bacterien* (Milchsäure-, Lab-, Sauerteig-, Milchbacterien) werden durch einprocentige Weinsäure stark geschädigt. Er fand ferner, dafs die Bacterien des Mehles und des Sauerteiges Säuregährungen bewirken, aber keine saccharificirende Wirkung auf Stärke ausüben, dafs aber das Mehl und schon die ungekeimten Cerealienfrüchte ein diastatisches Enzym von energischer Wirkung, das *Cerealin*, enthalten, welches in seinen Eigenschaften mit Diastase übereinstimmt, mit dieser vielleicht identisch ist. Bei der

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 544; Chem. Centr. 1888, 667 (Ausz.).

Saccharification der *Stärke* durch *Cerealin* entsteht Maltose, welche wahrscheinlich direct gährungsfähig ist; die Wirksamkeit des letzteren wird durch Weinsäure aufgehoben. Die Wirkung des Invertins und Cerealins ist eine rein chemische und kommt ohne die Thätigkeit der Mikroorganismen zu Stande, physiologische Gifte beeinträchtigen dieselbe nicht. Hieraus folgert Derselbe schliefslich, dafs die normale *Brotgährung* eine alkoholische ist, bei welcher als einzig wesentlicher Gährorganismus die Sprofshefe zu betrachten ist, welcher als Gährmaterial die Maltose dient, die aus einem Theile der Stärke des Mehles unter der Einwirkung des Cerealins entsteht. Bacterien sind für die normale Brotgährung absolut entbehrlich. Das Aufgehen des Brotteiges wird in erster Linie bedingt durch die bei der alkoholischen Gährung auftretende Kohlensäure und ferner sind in Folge der durch die Backofentemperatur bedingten Expansion resp. Vergasung Luft, Alkohol und Wasser, in untergeordneter, accessorischer Weise noch etwaige durch Bacterien gebildete flüchtige Fettsäuren an der hebenden Wirkung betheiligt.

E. Salkowski[1]) berichtete über die Bildung von *flüchtigen Fettsäuren* bei der *ammoniakalischen Harngährung*. Der auffallende Geruch nach Fettsäuren, den Er an einem gefaulten Harn beim Zusatz von Schwefelsäure bemerkte, veranlafste Ihn, in einer Anzahl normaler Harne den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen, einerseits bald nach der Entleerung, andererseits nach zwei bis sechs Tagen. Im Durchschnitt von acht Versuchen erforderten die flüchtigen Säuren aus je 300 ccm normalem, frischem Harn 2,0 ccm $^1/_4$ Normallauge zur Neutralisirung, nach der ammoniakalischen Fäulnifs aber 12,2 ccm. Ein Harn, der fünf Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, erforderte 32,1 ccm $^1/_4$ Normallauge für 300 ccm. Nach der Analyse des Silbersalzes scheint die gebildete Säure vorwiegend Essigsäure (neben Propionsäure und Buttersäure) zu sein. Diese Fettsäuren bilden sich wahrscheinlich aus vorhandenen Kohlehydraten, und hat sich eine weitere Quelle derselben, als die

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 264; Chem. Centr. 1888, 1466 (Ausz.).

Kohlehydrate, bisher nicht ergeben, da von diesem Gesichtspunkte aus angestellte Versuche zeigten, dafs Harnsäure und Kreatinin in dem fünf Wochen alten Harn noch reichlich vorhanden waren, dafs ferner der Gehalt an durch Destillation mit Säuren zu erhaltendem Aceton durch die ammoniakalische Gährung keine Aenderung zu erfahren scheint, dafs auch Phenol resp. Kresol in dem gefaulten Harn vermehrt gefunden wurden, und dafs endlich das Reductionsvermögen des gefaulten Harns für Kupferoxyd in alkalischer Lösung, sowie Silberoxyd sich als ziemlich stark erwies.

Thomson[1]) besprach in einem Vortrage „*Ueber die Chemie der Substanzen, welche bei der Fäulnifs und in der Antisepsis eine Rolle spielen*", zuerst die chemischen Vorgänge, welche sich bei den verschiedenen Gährungsarten (alkoholische, Essigsäure-, Milchsäure-, Buttersäure-, ammoniakalische Gährung) vollziehen, ferner die chemischen Eigenschaften der gewöhnlichsten Fäulnifsproducte (Leucin, Tyrosin; Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Methyl-, Amylamin; Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch-, Butter-, Capron-, Valeriansäure; Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Wasser, Salpetrigsäure, Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Methan, Aethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff) und schliefslich die gebräuchlichsten Desinfections- und antiseptischen Mittel (erstlich mechanische, wie Abschlufs der Luft, Entziehung der Feuchtigkeit, Anwendung hoher Kälte oder Hitze und Absorption der Fäulnifsgase mittelst Kohle, sodann chemische wie: Chlor, Brom, Jod, Hypochlorite, Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, schweflige Säure, Salpetrig- und Salpetersäure, Borsäure, Borax, arsenige Säure, Zink-, Aluminium-, Eisenchlorid, Zink-, Eisen-, Kupfersulfat, Carbolsäure, Campherperoxyd, Eucalyptol, Thymol, Menthol, Salicylsäure) in ihren Eigenschaften und Anwendung.

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 290, 481.

b) F e r m e n t e.

W. H. M i e l c k [1]) empfiehlt überall da, wo wässerige Lösungen in Frage kommen, *Chloroform* als *Antisepticum.* Da es in Wasser nur sehr wenig löslich ist, so kann diese wässerige Lösung als durchaus nicht giftig gelten; es trübt wässerige Flüssigkeiten nicht. Versuche mit rasch in Gährung oder faulige Zersetzung übergehenden Stoffen zeigten, daſs dieselben, mit Ausnahme von Hühnereiweiſs, auf dem sich ein Schimmelpilz scheinbar als Reincultur entwickelt hatte, durch Zusatz von einigen Tropfen Chloroform unversehrt geblieben waren. Das Chloroform hatte sich aus den Flüssigkeiten verflüchtigt.

E. S a l k o w s k i [2]) berichtete über die *antiseptische Wirkung des Chloroformwassers* (5 ccm Chloroform auf einen Liter Wasser) auf geformte *Fermente* und einige *Bacterien*formen. Er fand, daſs das Chloroformwasser alle durch die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen bedingten Fermentationsvorgänge, so die alkoholische Gährung, die ammoniakalische Harnstoffgährung, die fermentative Spaltung der Hippursäure, die Milchsäuregährung, die bacterische Eiweiſsfäulniſs verhindert, während es die Wirkung der nicht organisirten Fermente nicht stört. Auſserordentlich energisch ist die Wirkung des Chloroformwassers auf die Kommabacillen. Die conservirenden und desinficirenden Eigenschaften des Chloroformwassers lassen sich zur Conservirung von *Harn*, *Harnstoff-*, *Oxalsäure-*, absolut haltbarer Fermentlösungen (*Pepsin*, *Trypsin*, *Invertin*), zur Aufbewahrung nicht sehr umfangreicher anatomischer Präparate, ferner zu gewissen Heilzwecken verwerthen.

P. G. U n n a [3]) hat das *Chloroformwasser* auf seine *antiseptischen* und *antimykotischen Eigenschaften* für die *subcutane Therapie* geprüft. Das Chloroformwasser empfiehlt sich als Ersatz des destillirten Wassers vor Allem bei der Darstellung der *So-*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 802 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 718 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 803 (Ausz.).

lutio Fowleri und sämmtlicher *Ergotin*präparate, welche leicht der Verschimmelung anheimfallen. Besonders gilt dies für den inneren Gebrauch dieser Präparate, wo auch noch die subjective unangenehme Empfindung, wie bei subcutaner Application, wegfällt und der schwache Gehalt an Chloroform nur günstig, nämlich gährungshemmend und bei öfterem Gebrauche nervenberuhigend wirkt. Ferner wäre der Zusatz einiger Tropfen Chloroform zum *Morphium* überall da anzurathen, wo zur Behandlung schmerzhafter Localaffectionen neben der direct schmerzstillenden Wirkung des Morphiums ein örtlicher leichter Reiz erwünscht ist.

G. Riedlin [1]) veröffentlichte Versuche über die *antiseptische Wirkung des Jodoforms, der ätherischen Oele und einiger anderer Substanzen, sowie über das Eindringen gasförmiger Antiseptica in Gelatine.* Jodoform verhält sich gegenüber den verschiedenen Spaltpilzen entweder als beinahe indifferentes Pulver oder als schwaches Antisepticum, gegen Cholerabacillen dagegen tritt es als kräftiges Antisepticum auf; schon seine Dämpfe verhindern das Wachsthum, und zwar in einprocentigem Zusatz zur Gelatine bis zu einer Tiefe von 5 bis 10 mm. *Terpentinöl* wirkt kräftig behindernd in einprocentiger Lösung auf das Bacterienwachsthum ein. Von den ätherischen Oelen sind Lavendel-, Eukalyptus-, und Rosmarinöl die antiseptisch wirksamsten. *Jodol* ist ein gegen Bacterien indifferentes Pulver, wogegen *Perubalsam* als ziemlich kräftiges Antisepticum wirkt. *Anilin*wasser ist von hervorragend antiseptischer Bedeutung. — Die Versuche über das Eindringen gasförmiger Antiseptica in Gelatine haben gezeigt, dafs diese keine starre Masse ist, sondern dafs in ihr eigenartige und ausgedehnte Diffusionsvorgänge auftreten.

M. G. Languepin [2]) fand nach dem Gebrauch von *Jodoform* zur Wundbehandlung nicht nur im *Harn*, sondern auch in allen Secreten so viel Jod, dafs der Kranke bei directer Anwendung der gleichen Mengen zu Grunde gegangen wäre. Er nimmt an, dafs es sich durch den ammoniakalischen Eiter der Wunde nach

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1466 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 720.

der Gleichung $CHJ_3 + 4 NH_3 + 2 H_2O = HCOONH_4 + 3 NH_4J$ zersetzt. Das Ammoniumjodid wird von der Wunde absorbirt.

J. A. Jeffries[1]) bemerkte bezüglich der *antibacteriellen Wirkung des Jodoforms*, dafs das letztere zwar kein Parasiten tödtendes Mittel sei, aber die Entwickelung der Bacterien und den Fäulnifsgeruch verringere.

A. Neifser[2]) kommt bezüglich der *antibacteriellen Wirkung des Jodoforms*, auf Grund von Versuchen über den Einflufs des Jodoforms auf aufserhalb und innerhalb des thierischen Organismus gezüchtete *Bacterien*, zu dem Resultate, dafs dem Jodoform eine antibacterielle Kraft, d. h. eine solche, unter geeigneten Verhältnissen Bacterien in ihrem Wachsthum und in ihrer Entwickelung hemmen resp. vernichten zu können, ebenso wenig allgemein zugesprochen als abgesprochen werden kann. Sie besteht ganz absolut und uneingeschränkt gegenüber den Choleraspirillen; den Bacillen des Milzbrandes, der Mäuse- und Kaninchenseptikämie gegenüber besteht ebenfalls eine Einwirkung, wenn auch in wechselnder, nicht gesetzmäfsig festzustellender Intensität. Sie fehlt aber nach den bisherigen Erfahrungen gegenüber den wesentlich in Frage kommenden Mikroorganismen der menschlichen Wundkrankheiten. Staphylokokken wie Streptokokken erscheinen gar nicht beeinflufst. Das Jodoform kann nur dann antibacteriell wirken, wenn es unter Entbindung von nascirendem Jod resp. Jodwasserstoff zersetzt wird.

C. F. Kingzett[3]) hat vergleichende Untersuchungen über die *antiseptische Wirksamkeit* von *Chloriden*, *Nitraten* und *Sulfaten* angestellt, denen zu entnehmen ist, dafs die Chloride, Nitrate und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden nur geringe, die Verbindungen des Mangans, Zinks, Zinns, Eisens, Bleies und Aluminiums dagegen mehr oder weniger ausgesprochene antiseptische Wirksamkeit besitzen. In der Regel sind die Chloride den Nitraten und Sulfaten vorzuziehen. Die Verbindungen des Kupfers und Quecksilbers besitzen im Vergleich die stärkste antiseptische Wirksamkeit.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 798 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 290 (Ausz.). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 714.

von Leer[1]) berichtete über die Einwirkung von *Quecksilberjodid* auf *Mikroorganismen.* Wird Jodquecksilber einer mit Typhusbacillen inficirten Nährflüssigkeit in einer Verdünnung von 1 : 30000 zugefügt, so findet eine Vermehrung der Bacillen nicht mehr statt. Bei stärkeren Verdünnungen entwickelten sich die Bacillen nach vier bis fünf Tagen, ohne Zusatz von Quecksilberjodid in einem Tage. Versuche mit Anthraxsporen, dem Bacillus pyocyaneus, Micrococcus roseus zeigten, dafs Quecksilberjodid in seiner *Bacillen* tödtenden Eigenschaft hinter Carbolsäure und Sublimat zurückbleibt. Da diese geringe Wirkung des Quecksilberjodids bei Lösungen desselben in 90procentigem Alkohol und Wasser auftrat, so wurden noch Lösungen der Verbindung in Jodkalium, Kochsalz und Chlorkalium untersucht, jedoch war der Erfolg nicht befriedigender.

Chibret[2]) hat vergleichende Untersuchungen über die *antiseptischen Wirkungen* von *Quecksilbercyanid*, *Quecksilberoxycyanid* und *Sublimat* auf den *pyogenen Micrococcus aureus* angestellt und gefunden, dafs eine Lösung von Quecksilberoxycyanid 1:1300 ebenso wirkt wie eine Sublimatlösung von 1:1400; dafs Quecksilbercyanid etwas schwächer wirkt als Quecksilberoxycyanid; dafs die Lösungen von Quecksilberoxycyanid, Quecksilbercyanid und Sublimat von 1:100 den Micrococcus aureus in fünf Minuten tödten; dafs die gleichen Lösungen von 1:1000 ihn in weniger als einer Stunde tödten, und dafs ihre Lösungen von 1:3000 ihn nach vier Stunden zu tödten beginnen, sowie dafs diese Lösungen von 1:3000 sein Fortentwickelungsvermögen sehr einschränken. Eine mit diesen letzteren von 1 : 3000 behandelte Agarnährflüssigkeit wird nach drei Minuten unfähig zur Cultur des Micrococcus aureus auf ihrer Oberfläche. In der Chirurgie ist bei eiternden Oberflächen eine Lösung von Quecksilberoxycyanid 1:1500 der Sublimatlösung vorzuziehen.

A. Lübbert und A. Schneider[3]) berichteten über ein *Quecksilberalbuminat* und den *Quecksilbersublimat-Kochsalzverband.*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 222 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 107, 119. — [3]) Chem. Centr. 1888, 610 (Ausz.).

Derselbe[1]) hat seine Untersuchungen über die *antiseptischen Eigenschaften* des α- und β-*Naphtols* fortgesetzt und gefunden, dafs die oben genannten *Mikroben* das Vermögen zur Fortentwickelung verlieren, wenn sie drei bis vier Tage in einer 0,1 g α-Naphtol oder 0,4 g β-Naphtol im Liter enthaltenden Bouillon, oder 24 Stunden in einer 0,15 g α-Naphtol resp. 0,45 g β-Naphtol im Liter enthaltenden Bouillon, oder wenn sie 15 bis 20 Minuten in einer 0,2 bis 0,3 g α-Naphtol oder 0,5 bis 0,6 g β-Naphtol im Liter enthaltenden Bouillon sich befinden. Bei Anwendung fester Nährmittel werden die Mikroben nach 15 Minuten unfähig zur Fortentwickelung durch 0,5 bis 0,7 g α-Naphtol pro Mille bei der Hühnercholera, dem Mikroben des Biskrageschwüres, den Taubendiphterie- und Pyocyanin-*Bacillen*; durch 1,5 g α-Naphtol bei dem grünen chromogenen Bacillus und durch 0,3 bis 0,4 g α-Naphtol bei den anderen Mikroben, dagegen durch 1,4 bis 1,5 g β-Naphtol bei der Hühnercholera, 1 g β-Naphtol bei dem typhoïden Fieber, dem Biskrageschwür-Mikroben, der Taubendiphterie, 2,5 g β-Naphtol bei dem grünen chromogenen Bacillus und 0,8 g β-Naphtol bei den anderen Mikroben. Hiernach üben die beiden Naphtole ihre stärkste antiseptische Wirkung auf die Mikroben in Nährmitteln von geringerer Dichtigkeit aus. Schliefslich haben die Versuche noch ergeben, dafs, während 0,3 g α-Naphtol oder 0,6 g β-Naphtol pro Mille die pathogenen Mikroben und ihre Sporen in Bouillon nach 15 bis 20 Minuten tödten, es dagegen einer viel längeren Zeit bedarf, um sie hierdurch auch wirkungslos für den Organismus zu machen und dafs die mit solchen durch die Naphtole wirkungslos gemachten Culturen von Bacillen geimpften Thiere nach einiger Zeit dennoch bei der Impfung mit normalen, lebenden Culturen dieser Bacillen getödtet werden; nur erfolgt hier der Tod etwas langsamer als sonst. Hieraus ergiebt sich im Allgemeinen, dafs, um nachzuweisen, dafs ein Mikrobe durch ein Antisepticum getödtet wird, es nicht genügt, dafs derselbe die Fähigkeit einbüfst, in einem Nährmittel fortzuleben, sondern dafs er auch die Kraft verliert, sich im lebenden Thier fort zu entwickeln.

[1]) Compt. rend. 106, 1441.

C. Bouchardat[1]) berichtete über die *antiseptische Wirkung des β-Naphtols.* Die Versuche wurden mit den *Bacillen* der Rotzkrankheit, der Mammites der Schafe, der Hühnercholera, des Milzbrandes, des Micrococcus Pneumoniae, des Staphylococcus albus und aureus angestellt, deren Wachsthum in Fleischbrühe, auf Gelatine oder Agar durch 0,33 g β-Naphtol auf ein Liter des Nährmaterials vollständig verhindert wurde. In gleicher Weise verzögerte es auch die Entwickelung der Typhus- und Tuberkelbacillen. Zusatz von β-Naphtol zu faulenden Substanzen hob die Fäulnifs auf. Für die Desinfection des Verdauungscanals ist β-Naphtol nicht anwendbar. Es ist 253mal weniger giftig als Quecksilberjodid. Die für einen Menschen von 65 kg Körpergewicht giftige Gabe β-Naphtol beträgt ungefähr 250 g. Subcutan eingeführt, erfolgt erst bei 3 g β-Naphtol auf 1 kg Körpergewicht tödtlicher Ausgang. In gelöster Form in den Verdauungscanal eingeführt, wirkt es erst bei einer Menge von 26 g pro 65 kg Körpergewicht giftig. Die antiseptische Gabe von *Jodoform* beträgt 1,27 Prom., von *Jodol* 2,75 Prom., von *Naphtalin* 1,51 Prom., von *β-Naphtol* 0,40 Prom., während die giftige Gabe von Jodoform 0,50 Prom. auf einmal und 0,05 Prom. bei täglichem Gebrauch, von Jodol 2,17 und 1,24 Prom., von Naphtalin 3,40 und 1,00 Prom. und von β-Naphtol 3,80 und 1,10 Prom. beträgt. — Hierzu bemerkte E. Jacobsen, dafs Bedingung für die therapeutische Verwendung des *β-Naphtols* sei, dasselbe möglichst rein zu erhalten, wozu dasselbe aus siedendem Wasser umzukrystallisiren oder mit Wasserdampf überzudestilliren sei.

Ellenberger und Hofmeister[2]) haben Versuche über die *antiseptischen Wirkungen* der *Oxynaphtoësäuren* gegen *Mikroorganismen* angestellt, welche ergaben, dafs die *α-Oxynaphtoësäure* (*α-Naphtolcarbonsäure*, $C_{11}H_8O_3$) den Eintritt der Fäulnifs hinausschiebt resp. hemmt und die Entwickelung der Fäulnifs*bacillen* selbst bei Verdünnungen von 1:20000 verzögert. Während frisches Fleischwasser schon nach 12 Stunden Aufenthalt im

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 228 (Ausz.); diese Abhandlung ist offenbar identisch mit der aus JB. f. 1887, 2358, wo allerdings der Name Bouchard steht (*F.*). — [2]) Chem. Centr. 1888, 453 (Ausz.).

Verdauungsofen bei 37 bis 40° starke Fäulnifserscheinungen zeigte, trat bei dem genannten Säurezusatz erst nach 48 Stunden nur schwache Fäulnifs ein. Bei Verdünnungen 1:2500 war nach sieben Tagen noch keine Fäulnifs in nicht gekochtem Fleischwasser eingetreten, bei gekochtem Fleischwasser wurde dagegen die Verhinderung des Eintrittes derselben erst bei Verdünnungen unter 1:2500, bestimmt bei 1:1200 erreicht. Das Fortpflanzungsvermögen der aus der Luft in das Fleischwasser fallenden *Bacterien* wurde, wie Transplantationsversuche ergaben, bei Verdünnungen 1:1200 verhindert, d. h. es bewirkten einige Tropfen einer Flüssigkeit von dieser Verdünnung, in eine Portion sterilisirte Fleischflüssigkeit gebracht, in dieser keine Fäulnifs. Die in die Flüssigkeit 1:1200 eingefallenen Bacterien waren also getödtet, so dafs sie auch in einer nicht oxynaphtoësäurehaltigen Flüssigkeit keine Fäulnifs hervorrufen konnten. Das *Natriumsalz* der *α-Oxynaphtoësäure* hemmte die Fäulnifs erst bei 1:400; aber nach sieben Tagen begann dieselbe hier dennoch einzutreten. Eine beginnende schwache Fäulnifs wird durch α-Oxynaphtoësäure schon bei Verdünnungen 1:600 aufgehoben, das Natriumsalz kann eine beginnende schwache Fäulnifs überhaupt nicht aufheben, wohl aber hemmt es dieselbe, indem es eine Verlangsamung der Vermehrung der Bacillen bewirkt. Eine bereits bestehende starke Fäulnifs wird gehindert und die darin enthaltenen Bacterien nicht nur in der Entwickelung gehemmt, sondern mit ihren Keimen getödtet durch Verdünnungen 1:300. Aus vorstehenden Versuchen folgt, dafs die *α-Oxynaphtoësäure* ein gutes antiseptisches Mittel ist, stärker fäulnifswidrig als die Salicyl- und Carbolsäure. Ihr Natriumsalz besitzt ein geringeres fäulnifswidriges Vermögen, wirkt aber doch antiseptisch, was das Natriumsalz der Salicylsäure nicht thut. Verdauungsstörung durch Hemmung der Verdauungsfermente mittelst Oxynaphtoësäure ist nicht zu erwarten, wie Versuche mit Pepsin erwiesen haben. — Die *β-Oxynaphtoësäure* und ihr *Natriumsalz* verhalten sich in ihren antiseptischen Wirkungen ähnlich wie die α-Säure. Versuche über die gährungswidrige Wirkung der Oxynaphtoësäure ergaben dieselbe fünfmal gröfser, als die der Salicylsäure. Thierversuche

mit den Oxynaphtoësäuren und ihren Salzen bewiesen, dafs dieselben zwar giftig sind, aber nicht in höherem Grade, als die ihnen verwandten Mittel. Sie gehen unzersetzt durch das Blut und werden wesentlich durch die Nieren abgeschieden. Im Harn sind sie qualitativ und quantitativ nachzuweisen. — Nach Ihren Ergebnissen halten Dieselben die Anwendung der Oxynaphtoësäure bei gewissen Blutkrankheiten, Mikroorganismen im Blut, fieberhaften Leiden, vielleicht bei *Gelenkrheumatismus*, für angezeigt. In der Thierarzneikunde dürfte das Mittel auch äufserlich als Antiparasitikum zu benutzen sein.

Versuche von A. Lübbert[1]) über die Einwirkung von *α-Oxynaphtoësäure* auf *Mikroorganismen* zeigten, dafs die α-Oxynaphtoësäure sehr wohl im Stande ist, die Entwickelung von Mikroorganismen in geeigneten Nährmedien zu verhindern, und dafs ihre Wirkung, soweit ermittelt werden konnte, wesentlich nur beeinträchtigt wird, wenn sie durch Natriumphosphat in Lösung erhalten wird, dafs aber auch in diesem Falle die Wirkung eine dauernde bleibt. Der Gehalt des Nährbodens an Eiweifskörpern und Leim erscheint damit ohne Einflufs, ebenso wie die Temperatur. Lichtverhältnisse modificiren die Resultate nicht, und zwar erscheint dies deshalb erwähnenswerth, weil die Lösungen der nicht absolut reinen α-Oxynaphtoësäure chemische, namentlich im Sonnenlicht auftretende, durch Braunfärbung sich anzeigende Veränderungen erleiden. Die Sterilisirung von *Leim*, die sich schon mit $^1/_4$ Proc. der Säure erreichen läfst, hat sich bewährt, um auf Tapeten die *Schimmel*bildung zu verhüten. Auf Milzbrandsporen wird ein nennenswerther Einflufs nur durch wässerige Lösungen der α-Oxynaphtoësäure ausgeübt, concentrirte alkoholische Lösungen sind unwirksam. *Bacillen*sporen werden durch die sublimirende Säure weder im trockenen noch feuchten Zustande vernichtet. Verstärkt wird die antiseptische Wirkung, wenn die Säure in Kaliseife gelöst ist.

A. Langaard[2]) untersuchte das durch seine gröfsere Löslichkeit ausgezeichnete *Sozojodolnatrium* und auch die freie *Sozojodolsäure* (*Dijod-p-phenolsulfosäure*) auf ihre *antiseptischen*

[1]) Chem. Centr. 1888, 410 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1572 (Ausz.).

Eigenschaften, insbesondere auf ihr Verhalten gegen Eiterkokken. Ein Gehalt der Nährgelatine von 0,5 und 1 g an diesen Verbindungen verzögerte die Entwickelung genannter Kokken. Die freie Säure wirkte etwas stärker. Bei einem Gehalt von 2 Proc. verhinderte sowohl die freie Sozojodolsäure als auch ihr Natriumsalz das Wachsthum der Staphylokokken vollkommen. Auf Fäulnifsbacterien und Schimmelpilze ist die Wirkung weniger energisch. Toxische Wirkungen wurden selbst bei Dosen von 1 g nicht beobachtet. Das als Sozojodol eingeführte Jod wird nicht als Jodalkali abgespalten; man kann annehmen, dafs die Verbindung unverändert den Organismus passirt, welcher Umstand für die Nichtgiftigkeit des Sozojodols wohl von Bedeutung sein dürfte. Für die medicinische Anwendung kommen hauptsächlich neben der freien Säure das Natriumsalz, $C_6H_2J_2(-OH, -SO_3Na).2H_2O$, das Kaliumsalz, Lithiumsalz und Aluminiumsalz in Betracht, welche wegen der Nichtgiftigkeit und absoluten Geruchlosigkeit vor den anderen gebräuchlichen Antisepticis den Vorzug beanspruchen dürften. Von anderen Salzen würden aufser dem Zink- und Quecksilbersozojodol auch das Blei- und Silbersalz für gewisse Zwecke zu verwenden sein.

J. Eisenberg [1]) berichtete über die *desinficirende Wirkung* und praktische *Anwendung* des *Kreolins*. Der Streptococcus pyogenes und erysipelatis, sowie *Choleraspirillen* werden in einer zweipromillehaltigen Kreolinflüssigkeit schon nach einer Minute getödtet, bei vielen anderen, mit Ausnahme des Bacillus pyogenes foetidus, der Typhusbacillen, des Staphylococcus cereus flavus, des Bacillus pyocyaneus und bei Milzbrand, bei welchen sich eine Abnahme des Wachsthums geltend machte, genügte selbst eine Stunde nicht, um dieselben zu tödten. Aehnliche Verhältnisse findet man bei der $^1/_2$procentigen Kreolinflüssigkeit, obschon hier mit Ausnahme des Micrococcus tetragenus und Staphylococcus pyogenes aureus eine Stunde genügte, alle abzutödten oder doch ihr Wachsthum wenigstens abzuschwächen. Durch Einwirkung von einprocentiger Kreolinflüssigkeit wurde

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 930 (Ausz.).

bereits nach zehn Minuten die Mehrzahl der angewandten Mikroorganismen abgetödtet, die übrigen zeigten zu der Zeit schon eine Abnahme in ihrer Entwickelung, und selbst bei dem am meisten widerstandsfähigen Staphylococcus pyogenes aureus machte sich schon nach zehn Minuten ein Einfluſs geltend. Zweiprocentige Kreolinflüssigkeit machte nach 15 Minuten Alles steril und bereits nach fünf Minuten lieſs sich bei den noch lebenden *Mikroben* eine bedeutende Abnahme des Wachsthums bemerken. Durch eine dreiprocentige Kreolinlösung wird nach einer Minute schon Alles getödtet, und während bei einer vierprocentigen Lösung die Verhältnisse noch günstiger sind, genügt die Einwirkung einer fünfprocentigen Kreolinlösung von nur zehn Secunden, um selbst Staphylococcus pyogenes aureus zu tödten. Wir besitzen demnach in der fünfprocentigen Kreolinlösung ein Desinfectionsmittel, welches in kürzester Zeit alle pathogenen Mikroben zu tödten vermag, während eine dreiprocentige Lösung als sehr wirksam zu bezeichnen ist. Milzbrandsporen zeigten bei Anwendung von zwei- bis achtprocentiger Carbollösung noch nach 96 Stunden ein unverändertes Auskeimen, bei Anwendung des Kreolins in gleicher Concentration erfolgte (mit Ausnahme der zweiprocentigen Flüssigkeit, wo eine Abtödtung erst nach vier Tagen eintrat) bereits nach 24 Stunden eine Einwirkung, die nach 48 Stunden zur Abtödtung der Sporen führte. Selbst bei den resistenzfähigsten Sporen des Heubacillus trat nach 48 Stunden eine Abschwächung im Auskeimen ein und nach 72 Stunden war bei vier-, fünf-, sechs-, achtprocentiger Kreolinflüssigkeit nur ein sehr spärliches Wachsthum zu bemerken, während nach 144 Stunden in allen Fällen das Absterben bewirkt war. Bei Carbolsäure fand noch nach sieben Tagen ein ziemliches Wachsthum statt. — Eine weitere Versuchsreihe prüfte die entwickelungshemmenden Wirkungen des Kreolins allein. Zu 10 ccm Gelatine wurden je 20 ccm von 1 Prom. Sublimatlösung, zwei- und fünfprocentige Carbol- und Kreolinlösung gebracht und mit einem pathogenen Mikroorganismus geimpft. Das Kreolin erwies sich wirksamer als Phenol, in dem es schon in zweiprocentiger Lösung sehr die Entwickelung

hemmte, wo selbst fünfprocentige Carbolsäurelösung sich als ungenügend erwies. — Schliefslich wurde auch die Nichtgiftigkeit des *Kreolins* constatirt, die dasselbe zum Gurgeln etc. anwendbar macht und selbst vom innerlichen Gebrauche nicht ausschliefst.

A. Yersin[1]) untersuchte die Wirkung einiger *Antiseptica* und der *Hitze* auf Tuberkel*bacillen* und fand, dafs dieselben getödtet werden: durch fünfprocentige *Phenol*lösung in 30 Secunden; durch einprocentige Carbollösung in 60 Secunden; durch absoluten *Aether* in 5 Minuten, durch einprocentige ätherische *Jodoform*lösung in 5 Minuten; durch Aether in 10 Minuten; durch 0,1 procentige *Sublimat*lösung in 10 Minuten; durch 0,3 procentige *Thymol*lösung in 2 Stunden; durch 0,25 procentige *Salicylsäure*lösung in 6 Stunden; dagegen wurden sie durch gesättigte Kreosotresp. *β-Naphtol*lösung nicht nach einer Stunde und durch vierprocentige *Borsäure*lösung noch nicht nach 12 Stunden getödtet. Die Tuberkelbacillen widerstehen einer Temperatur von 60° beim 10 Minuten langen Erhitzen (die Sporen besitzen keine gröfsere Resistenz, als die Bacillen selbst), beim Erhitzen auf 70° (während 10 Minuten) werden sie sicher getödtet.

G. C. Frankland und P. F. Frankland[2]) beschrieben einige neue typische *Mikroorganismen* aus *natürlichen Wässern* und dem *Erdboden*. Während unter den Mikroorganismen der Luft die Mikrokokken die vorherrschenden Formen bilden, finden sich im Wasser fast ausschliefslich nur Bacillenformen. Folgende Bacillen werden näher beschrieben: *Bacillus arborescens* ist ein schlanker, dünner, zu welligen Fäden heranwachsender Bacillus, bei dem Sporen nicht bemerkt wurden. In Tropfenculturen erscheint er vibrirend, auf Gelatineplatten producirt er sehr charakteristische Culturen von weizengarbenähnlichem Aussehen; auf Kartoffeln bringt er ein feines, tiefgefärbtes Orangepigment hervor. Auf Nitrate wirkt er nicht reducirend ein. — *Bacillus aquatilis* ähnelt im Aussehen dem vorigen. Auch bei ihm wurden Sporen nicht bemerkt. In Tropfenculturen scheinen die ein-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 555 (Ausz.). — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 414.

zelnen Individuen nur eine oscillatorische Bewegung zu besitzen. Auf Gelatineplatten werden die Umrisse der Colonie immer unregelmäfsiger, je mehr sie sich der Oberfläche nähert. Der Bacillus wächst nur sehr langsam in allen Medien, aufser in wässeriger Lösung, vermag aber nicht Nitrate in Nitrite umzuwandeln. — *Bacillus liquidus* ist ein kurzer, dicker Bacillus von sehr veränderlichen Dimensionen, der in Tropfenculturen meist in Paaren an einander zu hängen scheint und grofse Beweglichkeit besitzt. Er verflüssigt Gelatine und reducirt kräftig Nitrate in wässeriger Lösung. — *Bacillus vermicularis* ist ein grofser Bacillus mit abgerundeten Enden, welcher zu wurmförmigen Fäden heranwächst, feine, ovale Sporen hervorbringt, in Tropfenculturen nur oscillatorische Bewegung besitzt und kräftig Nitrate zu Nitriten reducirt. — *Bacillus nubilus* bildet feine, zarte, wellige Fäden, bringt keine Sporen hervor und wächst auf Gelatineplatten sehr charakteristisch. In Tropfenculturen besitzen die isolirten Individuen heftige Circularbewegung mit nur geringer Fortbewegung. Ihr Vermögen, Nitrate zu Nitriten zu reduciren, ist nur gering. — *Bacillus ramosus* ähnelt sehr dem Bacillus subtilis. In Tropfenculturen zeigen die einzelnen Individuen schwache oscillatorische Bewegung. Er verflüssigt Gelatine und reducirt kräftig Nitrate zu Nitriten. — *Bacillus aurantiacus* ist ein kurzer, dicker, keine Sporen bildender Bacillus von sehr veränderlichen Dimensionen. In Tropfenculturen scheinen die Einzelindividuen Bewegung zu besitzen. Auf Gelatineplatten bringt er hellorange, nadelkopfähnliche Formen hervor, auf Kartoffeln ein prachtvolles, glänzendes, rothorange gefärbtes Pigment. Sein Vermögen, Nitrate zu reduciren, ist nur schwach. — *Bacillus viscosus* ist ein kurzer Bacillus, drei- bis viermal so lang als breit, meist in Paaren vorkommend, der keine Sporen bildet und sehr starke Bewegung besitzt. Er verflüssigt Gelatine sehr schnell, indem er sie grün färbt. Auf Agar-Agar nimmt die ganze Oberfläche rasch grüne Färbung an. Er besitzt nicht das Vermögen, Nitrate zu reduciren. — *Bacillus violaceus* variirt in der Dicke, erscheint bald kurz und dick, auf Agar-Agar schlanker; auch wurde Sporenbildung bemerkt. In Tropfenculturen scheint er hauptächlich vibrato-

rische und rotatorische Bewegung zu besitzen. Auf Agar-Agar breitet er sich mit dunkelvioletter Farbe aus und reducirt kräftig Nitrate zu Nitriten. — *Bacillus diffusus* kommt meist in Paaren von feiner, schlanker Form vor ohne Sporenbildung. In Tropfenculturen machen die Bacillen kräftige, oscillatorische und rotatorische Bewegungen. In wässeriger Lösung reducirt er schwach Nitrate zu Nitriten. — *Bacillus candicans* ist sehr veränderlich in der Form, hat manchmal fast das Aussehen eines Mikrokokkus und zeigt dann auch wieder die Tendenz, in kurzen Fäden zu wachsen. In Tropfenculturen zeigte er nicht die geringste oscillatorische Bewegung. Auf Salpetersäure wirkt er in wässeriger Lösung nicht reducirend. — *Bacillus scissus* ähnelt in seiner Form am meisten dem Bacillus prodigiosus. Sporenbildung wurde nicht bemerkt. In Tropfenculturen scheint er sehr beweglich zu sein. Auf Gelatineplatten dehnt er sich auf der Oberfläche mit schwach hellgrüner Farbe aus und reducirt in wässeriger Lösung kräftig Nitrate zu Nitriten. — Während die neun ersten beschriebenen Bacillen aus Wässern stammten, wurden der B. diffusus, B. candicans und B. scissus aus Gartenerde erhalten.

Th. Carnelley und Thos. Wilson[1]) beschrieben eine neue *Methode zur Bestimmung der Anzahl der Mikroorganismen in der Luft*, welche eine Modification der Hesse'schen[2]) Methode bildet. Der Hauptunterschied beider Methoden besteht darin, daſs die zu untersuchende Luft nicht durch ein Rohr streicht, wie bei Hesse, sondern durch eine conisch geformte Flasche, auf deren Boden sich die in der Luft befindlichen Mikroorganismen dann auf der Nährgelatine absetzen. Vergleichende Versuche nach beiden Methoden ergaben übereinstimmende Resultate, und scheint die neue Methode bei Versuchen im Freien in bewegter Luft genauere Resultate zu geben, wie die Hesse'sche Methode.

Dieselben[3]) untersuchten die *Luft* in *Moorländereien* auf ihren Gehalt an *Mikroorganismen* als Beitrag für unsere Kennt-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 455. — [2]) JB. f. 1884, 1534 f. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 369.

nifs der Vertheilung der Mikroorganismen in der Luft verschiedener Gegenden. Die während des August 1887 angestellten Versuche ergaben, dafs die aus verschiedenen Moorgegenden stammende untersuchte Luft sich als vollständig frei von Bacterien erwies.

W. Hesse [1]) veröffentlichte Bemerkungen zur *quantitativen Bestimmung der Mikroorganismen* in der *Luft.* Aus der Thatsache, dafs die Luftkeime, wenn sie in hinreichender Entfernung von einander auf geeignetem festen Nährboden Fufs fassen, sich zu Reinculturen entwickeln, läfst sich schliefsen, dafs jeder Luftkeim nur eine Art von Mikroorganismen birgt. Die mikroskopische Untersuchung von Hadernstaub hat diesem Schlusse eine sehr wesentliche Stütze verliehen. Dieselbe lehrte zugleich, dafs im Hadernstaube die *Bacterien*luftkeime (Bacterien im Gegensatze zu Schimmelpilzen) zumeist, wenn nicht immer, selbst kleine Colonien, und zwar Reinculturen darstellen, während sich die Schimmelpilzluftkeime in der Mehrzahl der Fälle als einzelne isolirte Sporen erweisen. Die Bacterienluftkeime unterscheiden sich demnach auch von den Wasserkeimen, welche letztere zum Theil als Gruppen und Reihen von Zellen, zum Theil aber in der That als einzelne isolirte Zellen zu erkennen sind. Daher ist es rationeller, die Luftkeime als solche und nicht die entwickelungsfähigen Individuen, also nach Zertrümmerung der einzelnen kleinen Colonien zu zählen. Es mufs vielmehr mit aller Umsicht danach getrachtet werden, den Zusammenhang der einzelnen Luftkeime in keiner Weise zu stören, und auf diesem Grunde sollten sich alle Bestrebungen nach Verbesserung der Methoden zur quantitativen Bestimmung der Mikroorganismen in der Luft bewegen. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dafs ein kurzes Verweilen und vorsichtiges Schwenken der Bacterienluftkeime in Gelatine den Zusammenhang der kleinen Colonien gar nicht oder nur wenig löst, dafs also unter dieser Vorsicht Aussicht auf Gewinnung einer hierauf gegründeten brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung der Bacterienluftkeime

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 668 (Ausz.).

vorhanden ist. Dies steht aber von den zum Theil in äusserst lockerem Zusammenhange befindlichen Gliedern eines Schimmelluftkeimes keineswegs zu erwarten.

Derselbe[1]) beschrieb ferner ein Verfahren zur *quantitativen Bestimmung der Keime in Flüssigkeiten*: 4 cm weite, 22 cm hohe Reagirgläser werden mit 10 bis 20 g Nährgelatine sterilisirt und mit abgemessenen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit versetzt; das Erstarren geschieht durch einen kalten Wasserstrahl. Der Wattepfropfen darf nicht mit Gelatine benetzt werden; letzterer wird mit Pergamentpapier überbunden.

J. Ruhemann[2]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung über eine *chemische Reaction* von *Pilzelementen* in dem *Sedimente* eines *Brunnenwassers*. In einem Brunnenwasser trat bei der Untersuchung auf Nitrite mit Jodzinkstärkelösung nur von den im Wasser suspendirten Partikeln aus eine Blaufärbung ein, ohne dafs das letztere an sich gebläut wurde. Ein kleiner Theil des Sedimentes in Leitungswasser aufbewahrt, zeigte nach zwei Jahren dieselbe Reaction. Wurden bei Anstellung des Versuches reichliche Mengen verdünnter Schwefelsäure verwendet, so trat die Reaction ein, aber es hörte die fernere Reduction bald auf, wobei die Theilchen, die sich sonst ebenfalls dunkelblau färbten, ein weifsgraues Kolorit erhielten. Das Sediment erwies sich mikroskopisch als ein Gemenge von Stäbchenbacterien, Kokken-, Faden- und Hefenpilzen; es scheint, dass die Jodreaction die Wirkung lebender Organismen war. Die Metaphenylendiaminreaction gab weder das Brunnenwasser, noch das Sediment.

E. Wasserzug[3]) berichtete über die Erzeugung des *Invertins* bei einigen *Pilzen*. Er züchtete eine der Gattung *Fusarium* angehörende Pilzspecies auf verschiedenen Nährsubstraten und fand, dafs, wenn die Nährlösung Invertzucker enthielt, die Mycelfäden von einer bei Mucorarten unter ähnlichen Bedingungen auftretenden Gemmenbildung begleitet waren. In Nährlösungen mit Saccharose entwickelte sich das Fusarium kräftig,

[1]) Chem. Centr. 1888, 668 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 669. — [3]) Daselbst, S. 974.

schon binnen 24 Stunden entfaltete sich bei 25° ein reichliches Mycel und nach vier bis fünf Tagen trat Inversion des Zuckers ein. So lange nur Mycelbildung stattfand, war keine Spur von Invertzucker zu bemerken, die Inversion fand erst statt, nachdem die Conidien sich entwickelt hatten. Dafs eine Säurebildung hier nicht mit im Spiel war, geht daraus hervor, dafs die Culturflüssigkeit beständig neutral oder alkalisch blieb. Auch bei Culturen des Fusariums in Fleischwasser konnte Invertin constatirt werden von dem Momente an, wenn die Conidien hervortreten. Wasserzug hat dieses Phänomen auch bei einigen anderen Hyphomyceten beobachtet, allgemein ist es aber nicht.

E. Zettnow[1]) empfiehlt *Kupferchrom-Filter* für bacteriologische Untersuchungen. Durch Mischung von Kupfersalzen mit Chromsäure resp. deren Salzen erhält man eine nur diejenigen Strahlen durchlassende Flüssigkeit, welche auf die Erythrosinplatten am kräftigsten einwirken; alle übrigen werden von ihr absorbirt. Für bacteriologische Zwecke ist dieses Kupferchromfilter sehr geeignet, da bei seiner Anwendung sowohl die roth, wie die blau und violett gefärbten Bacillen schwarz auf der Einstellscheibe erscheinen; es gelingt also leicht, auch solche Bacillen, welche sich nur mit Methylenblau kräftig färben, desgleichen blau gefärbte Schnittpräparate zu photographiren.

C. Fränkel[2]) verwendet zur *Cultur anaërober Mikroorganismen* Reagensgläser, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen, der zwei rechtwinkelig gebogene Röhren trägt, versehen sind. Die eine endet unter dem Stopfen, die andere reicht bis auf den Boden des Reagircylinders. An beiden Glasröhren sind die freien Enden zu einem dünnen Halse ausgezogen, die Fortsetzung des längeren Rohres enthält einen Wattebausch. Durch das lange Rohr werden die Cylinder mit Wasserstoff gefüllt. Während des Einleitens desselben mufs das in den Reagircylindern befindliche Nährmaterial flüssig erhalten werden. Nach vollendeter Verdrängung der Luft durch Wasserstoff sind die Rohrenden zuzuschmelzen und die Gelatine oder das Agar-Agar an

[1]) Chem. Centr. 1888, 1117 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1036.

den Wandungen des Reagircylinders auszubreiten. Der Kautschukstopfen mufs durch einstündiges Verweilen in 1 Prom. Sublimatlösung und durch $^{3}/_{4}$stündige Desinfection im strömenden Dampf steril gemacht sein. Ebenso mufs für sorgfältige Sterilisation der Röhrchen Sorge getragen werden. Bei Anlegung der Culturen wird der Kautschukstopfen mit einer Paraffinschicht überstrichen. Der benutzte Wasserstoff war vor dem Einleiten durch Blei-, Silber- und alkalische Pyrogallussäurelösung von Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Sauerstoff befreit worden.

L. Manfredi, G. Boccardi und G. Jappelli[1]) untersuchten den Einflufs der *Mikroorganismen* auf die *Inversion* des *Zuckers*; Sie fanden, dafs Saccharose sich nicht nur in Lösungen, sondern auch in Krystallen beim Aufbewahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch in geschlossenen, nicht sterilisirten Röhren, unter dem Einflusse einiger Mikroorganismen der Luft verändert. Werden dieselben ausgeschlossen, so läfst sich der Zucker lange Zeit unverändert aufbewahren. Auf den Zuckerkrystallen finden sich Mikroorganismen abgelagert, welche die Inversion bewirken und daher als invertirende Mikroorganismen bezeichnet werden könnten.

P. F. Frankland[2]) untersuchte die *Einwirkung* von Reinculturen einer gröfseren Anzahl von in natürlichen Wässern und in der Luft vorkommenden *Mikroorganismen* auf *Salpetersäure*; Er fand, dafs B. ramosus, B. violaceus, B. pestifer, B. plicatus, B. liquidus, B. cereus, B. vermicularis, B. prodigiosus, B. aurescens, B. fluorescens, B. chlorinus, B. citreus, B. aureus, B. aquatilis, Micrococcus rosaceus, die Eigenschaft besitzen, Salpetersäure mehr oder weniger vollkommen zu salpetriger Säure zu reduciren, während B. nubilus, B. viscosus, B. arborescens, B. aurantiacus, B. subtilis, B. laevis, B. profusus, B. polymorphus, Sarcina aurantiaca, Sarcina lutea, Sarcina liquefaciens, Streptococcus liquefaciens, Micrococcus carnicolor, M. gigas, M. albus, M. candicans, M. chryseus dieses Vermögen nicht besafsen. Diese Verschiedenheit in dem Reductionsvermögen mag in gewissen

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 553 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. J. 53, 373.

Fällen zur Unterscheidung morphologisch sehr ähnlicher Mikroorganismen sehr werthvoll sein. Auch bei Luftabschlufs zeigten die fraglichen Mikroorganismen das gleiche Verhalten. In keinem Falle führte die reducirende Wirkung bis zur Bildung irgend beträchtlicher Mengen von Ammoniak, so dafs die Bildung von Ammoniak hauptsächlich, wenn nicht ganz, der Zersetzung des in den Nährflüssigkeiten vorhandenen Peptons und Zuckers zugeschrieben werden mufste, und zwar erwies sich die Menge des gebildeten Ammoniaks am gröfsten, je mehr Pepton im Verhältnifs zu Zucker vorhanden war, und am geringsten, je mehr Zucker im Verhältnifs zu Pepton sich vorfand. Besondere, mit B. ramosus und B. pestifer angestellte Versuche ergaben, dafs die Menge des in einer bestimmten Zeit zu Nitrit reducirten Nitrates von dem Verhältnifs der in der Lösung vorhandenen organischen Substanzen, Pepton und Zucker, abhängig ist, wobei das Pepton in dieser Hinsicht einen viel stärkeren Einflufs ausübt, als der Zucker. In beinahe allen Fällen, in welchen theilweise oder vollständige Reduction des Nitrates zu Nitrit statt hatte, war die Menge des als Nitrat und Nitrit in der vergohrenen Flüssigkeit vorhandenen Stickstoffs identisch mit der des in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhandenen Salpetersäure-Stickstoffs. Nur in einem Falle, bei dem B. aquatilis, welcher Nitrat nicht zu Nitrit zu reduciren vermag, zeigte es sich, dafs derselbe durch sein Wachsthum das Verschwinden einer beträchtlichen Menge des Salpetersäure-Stickstoffs verursachte, während sonst in allen Fällen, wo keine Reduction von Nitrat zu Nitrit stattfand, das vorhandene Nitrat durch das Wachsthum der Mikroorganismen nicht beeinflufst wurde. Schliefslich zeigte es sich noch, dafs von den hier untersuchten Organismen keiner in einer chlorammoniumhaltigen Nährflüssigkeit den Ammoniak-Stickstoff zu salpetriger Säure zu oxydiren vermochte. Die zu diesen Versuchen angewandte Nährflüssigkeit bestand aus 0,1 g Kaliumphosphat, 0,02 g Magnesiumsulfat, 0,01 g Calciumchlorid, 0,168 g Calciumnitrat (resp. 0,5 g Ammoniumchlorid), 0,3 g Invertzucker und 0,25 g Pepton in 1000 ccm destillirten Wassers gelöst, unter Zusatz von 4 g Calciumcarbonat.

R. Warington[1]) hat eine gröfsere Anzahl von ***Mikroorganismen*** hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur *Hydrolyse* von *Harnstoff*, ihrer Wirkung auf *Milch*, ihres Vermögens Nitrate zu reduciren und *Nitrification* hervorzurufen, untersucht, nämlich den *Bacillus* des Schweinefiebers, den B. des typhoïden Fiebers, den B. der Kinderdiarrhöe, den B. der Septicämie, den B. anthrax, den B. subtilis, B. fluorescens, B. fluorescens liquescens, B. intestini, Koch's Spirillum der asiatischen Cholera, Finkler's Spirillum der Cholera nostras, Denecke's Käse-Spirillum, Lingard's Noma-Spirillum, den Micrococcus aureus, den Staphylococcus luteus, St. candidus, St. candidus liquescens, den Streptococcus scarlatinae, den Micrococcus ureae, den Bacillus subtilis, B. floceus, B. toruliformis, B. sulplucreus, B. tardecrescens und den Micrococcus gelatinosus. Die Eigenschaft, Hydrolyse von Harnstoff zu bewirken, findet sich anscheinend bei den Mikroorganismen nur selten. Von allen genannten Mikroorganismen besafsen sie nur Micrococcus ureae und Bacillus fluorescens. Die Wirkung von Staphylococcus candidus, Bacillus intestini und des Bacillus der Kinderdiarrhöe auf Milch scheint nur in der gröfseren oder geringeren Bildung von Milchsäure zu bestehen. Micrococcus ureae und M. gelatinosus bringen die Milch zum Gerinnen bei verhältnifsmäfsig sehr geringer Milchsäurebildung. Der Bacillus fluorescens liquescens und Koch's Spirillum der asiatischen Cholera bringen das Caseïn, ohne eine Spur von Säurebildung, zum Gerinnen, ähnlich dem Labferment. Denecke's Käse-Spirillum besitzt nur eine schwach gelatinisirende Wirkung, es scheint eine Zwischenstellung einzunehmen zwischen der Gruppe der eben genannten labähnlichen und der folgenden Gruppe der peptonisirenden Organismen. Bacillus subtilis, B. anthracis, B. floceus, Finkler's Spirillum der Cholera nostras und Bacillus toruliformis rufen kein Festwerden der Milch hervor, welches mit dem typischen Gerinnen correspondirt, sondern das Caseïn wird durch sie mehr oder weniger gelatinisirt und dann wieder aufgelöst. Die übrigen Mikroorganismen, Streptococcus scarlatinae, die Septicämie-Bacillen, der

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 727.

Bacillus des Schweinefiebers, B. fluorescens, B. tardecrescens, der Typhoïde-Fieber-Bacillus, Staphylococcus luteus, B. sulphureus, das Noma-Spirillum, Staphylococcus candidus liquescens und Micrococcus aureus rufen nur wenig oder gar keine Wirkung auf Milch hervor, obwohl alle darin fortwachsen. Aus den Versuchen wird der Schlufs gezogen, dafs alle Organismen, welche Milch nicht gelatinisiren, auch Gelatine nicht verflüssigen. Danach verflüssigen die drei erstgenannten Organismen, welche nur auf den Milchzucker unter Bildung von Milchsäure einwirken, Gelatine nicht. Andererseits verflüssigen alle Organismen *Gelatine*, welche als Fermente auf Milch mit oder ohne Bildung von Milchsäure und mit oder ohne darauf folgende Wiederauflösung des Caseïns als Pepton einwirken. Die gemischten Organismen des Bodens haben eine den Labfermenten ähnliche Wirkung auf Milch, sie unterscheiden sich in ihrer Wirkung von den hier angewandten isolirten Organismen durch gröfsere Gasproduction und durch die Bildung faulender Producte. Das Vermögen, Nitrate zu Nitriten zu reduciren, ist am stärksten bei dem B. floceus, B. fluorescens non liquescens und dem Bacillus des Schweinefiebers, schwächer bei B. intestini, dem typoïden Fieberbacillus, dem B. der Kinderdiarrhöe, den Septicämie-Bacillen, dem B. anthracis, dem Spirillum der asiatischen Cholera und dem Käse-Spirillum, sehr schwach bei dem B. subtilis. Keine Reduction der Nitrate zu Nitriten fand statt durch B. fluorescens liquescens, B. toruliformis, B. sulphureus, B. tardecrescens, Spirillum der Cholera nostras, Noma-Spirillum. Von den *Mikrokokken* zeigten die stärkste reducirende Wirkung: M. ureae, M. gelatinosus, Staphylococcus candidus und St. luteus, geringer St. candidus liquescens, am geringsten Streptococcus scarlatinae. Der Micrococcus aureus rief keine Nitritbildung hervor. Keiner der hier untersuchten Organismen besafs das Vermögen, Nitrate zu Stickstoff oder seinen gasförmigen Oxyden zu reduciren. Dagegen enthält der Boden wirklich Organismen, welche unter gewissen Umständen fähig sind, Nitrate so weit zu reduciren. Eine *nitrificirende* Wirkung, wie sie dem Boden zukommt, besafs keines der hier untersuchten Organismen.

J. Raulin[1]) hat die Wirkung der *Mikroorganismen* auf *Farbsubstanzen* untersucht. Er fand, dafs *Hefezellen* von Fuchsin, Nicholsonblau, Kaiserviolett, Safranin, Orange II Poirrier, einen Theil der Farbsubstanz zurückhalten, während sie von Cochenille, Campêche, Orseille, Indigocarmin nicht gefärbt werden. Er fand ferner, dafs Sporen von Aspergillus niger in einer mit Ammoniumnitrat versetzten Nährflüssigkeit sich gut fortentwickelten, während eine Weiterentwickelung dieser Sporen in mit Anilinsalz, Rosanilinsalz, Indigocarmin versetzten, oder des Stickstoffs ganz beraubten Nährflüssigkeiten kaum zu beobachten war. Weiter zeigte er, dafs künstlich gezuckertes, schwach angesäuertes, mit Indigocarmin gefärbtes Hefewasser sich nach einigen Tagen bei Abwesenheit jeglicher Organismen, nur in Berührung mit der Luft, in Folge eines Oxydationsprocesses entfärbt, dafs aber gewisse aërobe Organismen, wie Aspergillus niger, Mycoderma vini, Mycoderma aceti diese Entfärbung entweder verzögern oder ganz verhindern, ebenso wie es auch die Kohlensäure thut, indem sie den Zutritt des Sauerstoffs hindert. Durch in Thätigkeit befindliche Bierhefe wird Indigocarmin ebenfalls entfärbt und zwar steht diese entfärbende Wirkung in inniger Beziehung zur Entwickelung und Vervielfältigung der Hefeorganismen, dagegen wird durch Hitze und ebenso durch antiseptische Substanzen, wie Phenol und Salicylsäure, welche die Organismen tödten, die Entfärbung verhindert. Eine ähnliche entfärbende Wirkung üben diese Organismen auch auf den Campêche-, Orseille-, Safraninfarbstoff aus, welche sich an der Luft wieder färben. Das Ponceau IIIR von Meister u. Lucius, das Orange II Poirrier und das Bordeauxroth werden auch durch sie entfärbt, färben sich aber nicht wieder an der Luft. Langsamer entfärbt werden durch sie das Nicholsonblau, das Kaiserviolett, Fuchsin, Cochenille und der Weinfarbstoff. In Folge dieser Verschiedenheit in ihren Wirkungen könnten diese Mikroben vielleicht zur Entdeckung der dem Wein zugesetzten fremden Farbstoffe dienen.

---

[1]) Compt. rend. 107, 445.

Warrington[1]) berichtete über die *Gerinnung* von *Milch* durch *Mikroorganismen.* Die Gerinnung erfolgt entweder durch Entstehung von Milchsäure oder durch die Bildung eines labartigen Fermentes. Die Quantität der Säure, welche die Milch zum Gerinnen bringt, nimmt mit steigender Temperatur ab. Der Staphylococcus candidus erzeugte so wenig Säure, dafs die Milch selbst beim nachträglichen Kochen nicht gerann. Der Bacillus der Kinderdiarrhöe und Bacterium Termo producirten etwas mehr Säure, sodafs die Milch bei 32° rasch gerann; Micrococcus gelatinosus bewirkt schon bei 22° die Gerinnung und noch bei 10° in wenigen Tagen. Dagegen bringen, ohne dafs eine wahrnehmbare Säuerung entsteht, das Caseïn zum Ausscheiden der Bacillus fluorescens liquefaciens, und der Cholerabacillus; letzterer bewirkt dies sogar in der mit Soda alkalisch gemachten Milch, ohne die alkalische Reaction zu zerstören: also eine labartige Gerinnung durch ein von den Bacterien erzeugtes Ferment. Letzterer Vorgang vollzieht sich wohl auch bei zwei der Säure bildenden Mikroben, dem Micrococcus gelatinosus und ureae, da die von denselben erzeugte Säuremenge allein nicht ausreichen würde, die Milch bei dieser Temperatur zum Gerinnen zu bringen. Eine Bodenprobe von einem Ackerfelde in Milch gebracht, bewirkte rasche Gerinnung, selbst bei niederer Temperatur, ohne dafs eine wahrnehmbare Menge Säure entstand; zugleich wurde lebhafte Gasentwickelung beobachtet. Die Reinculturen der untersuchten Mikroorganismen erzeugten, mit Ausnahme eines Versuches mit dem Bacillus der Kinderdiarrhöe, bei ihrem Wachsthum in Milch kein Gas.

F. Gottstein[2]) berichtete über das Verhalten der *Mikroorganismen* gegen *Lanolin.* Das Lanolin ist für die Mikroorganismen kein geeigneter Nährboden, sondern verhält sich denselben gegenüber immun. Die bei der spontanen Zerlegung der Glycerinfette betheiligten Bacterien sind vermuthlich unter den mehr oder weniger strengen Anaërobien zu suchen. Eine Reihe aërober Keime, sogar solcher, welche sonst bei der Fäulnifs eine Rolle

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1468 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 296.

spielen, gehen direct auf fetthaltigem Nährboden unter; doch ist die Zeit, bis zu welcher die regressive Metamorphose beendet ist, abhängig von dem Mengenverhältnifs von Fett und andersartiger Nährsubstanz. Frei stehendes Fett enthält einige Tage, nachdem es frei aufgestellt worden ist, Anaërobien; Lanolin unter gleichen Bedingungen weder aërobe, noch anaërobe Keime. Glycerinfette können durch Bacterien durchsetzt werden, so dafs diese durch das Fett in darunter gelegene infectionsfähige Substanzen zu gelangen vermögen. Lanolin wird von Bacterien nicht durchsetzt, es vermag daher als Deckschicht infectionsfähige Stoffe vor der Zersetzung zu schützen.

A. Baginsky[1]) berichtete über Versuche zur Demonstration der *reducirenden Wirkung* der *Bacterien.* Die Versuche wurden derart angestellt, dafs mit sterilisirtem Methylenblau versetzte und neuerdings sterilisirte Koch'sche 10procentige Fleischpeptongelatine mittelst Stich mit Bacterien geimpft wurde. Es stellte sich heraus, dafs die Gelatine von verschiedenen Bacterien zuerst in der nächsten Umgebung des Stichcanals, nach einiger Zeit aber auch in der weiteren Umgebung desselben entfärbt wird. Diese Entfärbung beruht, nach schon bekannten Thatsachen, auf Reductionswirkung. Sehr bemerkenswerth ist, dafs die von den Bacterien abgesonderten, die Reductionswirkung bedingenden Stoffe sich auf weitere Entfernungen hin von den Bacterien weg verbreiten. Es ist somit für die septische Infection das Eindringen der Bacterien in die Blutbahn nicht nothwendig, vielmehr genügt das Wachsthum pathogener Bacterien an irgend einer beschränkten Stelle des Organismus und die Diffusion ihrer pathogenen Stoffwechselproducte in die Gewebsflüssigkeit, um durch den Lymphstrom oder die Blutmasse allgemeine septische Infection zu Stande zu bringen.

Gréhant und Quinquaud[2]) veröffentlichten die Resultate einer längeren Reihe von Untersuchungen über *Athmung* der *Hefezellen* bei *verschiedenen Temperaturen*, welche Sie zur Bestimmung der von lebender *Hefe* in destillirtem Wasser bei Ab-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 412 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 106, 609.

wesenheit von Zucker und in Berührung mit einem bestimmten Luftvolum *absorbirten Menge Sauerstoff* und gleichzeitig *producirten Menge Kohlensäure* unternommen hatten. Sie fanden, dafs das Verhältnifs der producirten Kohlensäure zu dem absorbirten Sauerstoff mit der Temperatur veränderlich ist, was darauf schliefsen läfst, dafs die isolirten Hefezellen sich nicht wie die Pilze und Gewebe ohne Chlorophyll zu verhalten scheinen, welche bei jeder Temperatur ein für die gleichen Individuen der gleichen Art constantes Verhältnifs zwischen dem absorbirten Sauerstoff und der producirten Kohlensäure besitzen.

H. Schulz[1]) hat die Gültigkeit des Satzes, dafs jeder Reiz auf eine einzelne Zelle sowohl, wie auch auf die aus Zellgruppen bestehenden Organe entweder eine Vermehrung oder Verminderung ihrer physiologischen Leistung bedinge, entsprechend der geringeren oder gröfseren Intensität des Reizes, dessen Richtigkeit für die thierische Zelle Er[2]) nachgewiesen hatte, auch für die pflanzliche Zelle untersucht und zu dem Ende die Einwirkung verschiedener Verdünnungen von heftigen *Hefegiften* (*Sublimat*, *Jod*, *Brom*, *arsenige Säure*, *Chromsäure*, *Salicylsäure*, *Ameisensäure*) auf *Hefe* studirt. Die Resultate sind diese: *Sublimat* ist im Stande, bei genügend weit getriebener Verdünnung (1 : 500000 bis 700000) die Thätigkeit der Hefe auf kürzere oder längere Zeit bedeutend über die Norm zu steigern. Bei *Jod* trat die stärkste Wirkung bei einer Verdünnung von 1 : 600000 ein. Bei Anwendung von *Jodkalium* ergab sich, dafs in allen Fällen die Gährung kräftiger einsetzte; das Maximum wurde bei einer Verdünnung von 1 : 100000 erreicht. *Brom* wirkt ebenfalls in genügender Verdünnung (1 : 300000) anregend auf die Hefethätigkeit ein. *Arsenige Säure* vermag bei genügender Verdünnung (1 : 40000) die Hefegährung vortheilhaft zu beeinflussen. *Chromsäure* steigert bei einer Verdünnung von 1 : 3000 bis 6000 die Anfangsarbeit der Hefe sehr energisch. Auch durch *Salicylsäure* (1 : 4000) wird eine Steigerung der Hefethätigkeit bewirkt. *Ameisensäure* endlich verstärkt ebenfalls in genügender Verdünnung (1 : 8000

---

[1]) Biederm. Centr. 17, 485. — [2]) Pflüger's Archiv 42, 517 bis 541.

bis 10000) zeitweilig die Hefearbeit und bedingt ein schnelles Einsetzen derselben. Auf Grund dieser Versuche stellt Schulz den Satz auf, dafs jeder Reiz auf jegliche lebende Zelle eine Wirkung ausübt, deren Effect hinsichtlich der Zellenthätigkeit der Intensität des Reizes umgekehrt proportional ist.

A. Jörgensen[1]) veröffentlichte neue Bemerkungen über die *Kulturmethode* und die *Analyse* der *Hefen*, in welcher Abhandlung Er einige historische Aufklärungen über die Entwickelung der Culturmethoden und die Analysen der Hefen zu geben sucht. Er hebt darin hervor, dafs der einzige in allen Fällen sichere Ausgangspunkt für die Reincultur die vereinzelte Zelle sei, und dafs die sicherste und bequemste analytische Methode zur Untersuchung der Brauereiunterhefe auf Krankheitshefen die Methode durch Untersuchung der Sporenbildung sei. Eine Darstellung von Reinculturen in Gelatine, ohne dafs man sich die einzelne Zelle versichere, gebe wenigstens für die Hefe keine vollständige Sicherheit. Eine allgemein analytische Methode könne nicht auf die Form der Colonien oder der Zellen allein in oder auf einer Gelatinemischung basirt werden. Bevor man ein System für die Saccharomyceten mit einiger Sicherheit aufstellen könne, müsse die Frage von mehreren verschiedenen Seiten behandelt werden.

Nach Schneider[2]) erfordert die *Hefecultur* regelmäfsige Ausscheidung der kranken, todten und schwächlichen Hefezellen aus der Stellhefe, bevor sie zur Verwendung gelangt; Ausscheidung der fremden Gährungspilze, die Geschmack und Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen, durch ein naturgemäfses Wasch- und Sortirungsverfahren; Versorgung der so gereinigten Hefe mit Sauerstoff und eine entsprechende Ernährung der Hefe.

Chuard[3]) veröffentlichte die ersten Resultate einer Untersuchung über die *Zusammensetzung* der *Weinhefe.* Derselbe hat die schon 1831 von Braconnot aus der Weinhefe isolirte grüne Substanz durch Extraction der getrockneten Weinhefe mit Alkohol und Behandeln des Alkoholrückstandes mit Aether er-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1273 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 410. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 20, 229.

halten. Diese Substanz, deren grüne Farbe weder von Chlorophyll, noch von Kupfersalzen herrührt, ist von fast weicher Consistenz, schmilzt bei 28°, ist theilweise flüchtig, reagirt neutral, enthält keinen Stickstoff und hinterläſst nur Spuren weiſser Asche. Durch Verseifung mit Kalihydrat und Behandeln mit Salzsäure wurde daraus eine bei 35° schmelzende Fettsäure abgeschieden, welche unter theilweiser Zersetzung flüchtig ist und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ darstellt. Die Abwesenheit von Glycerin in der grünen Substanz wurde festgestellt, sie ist demnach kein Glycerid.

C. Amthor[1]) untersuchte die Wirkungen zweier aus Mosten verschiedener Gegenden (Rheinhessen und Heilbronn) stammenden Formen des *Saccharomyces apiculatus* auf Nährflüssigkeit (*Traubenmost*) derselben Zusammensetzung und fand, daſs in der chemischen Zusammensetzung der zwei hierbei erhaltenen Weine sich ein beträchtlicher Unterschied bemerkbar machte, woraus der Schluſs gezogen werden muſs, daſs von Saccharomyces apiculatus verschiedene Rassen existiren. Der Alkohol-, Zucker-, Glycerin-, Stickstoffgehalt, sowie der Gehalt an flüchtigen Säuren zeigt in beiden Weinen bedeutende Abweichungen, während derjenige an Gesammtsäure fast derselbe geblieben ist wie im Most, trotzdem sich während der Gährung beträchtliche Mengen Weinstein abgeschieden haben. Durch die mehr oder weniger starke Betheiligung des Saccharomyces apiculatus bei der Weingährung erklärt sich der oft sehr hohe Gehalt mancher Weine an flüchtiger Säure, welche nur zum Theil aus Essigsäure besteht. Beim Aussäen des Saccharomyces apiculatus Heilbronn in Bierwürze konnten nach beendigter Gährung der klaren Flüssigkeit nur 0,93 Volumprocente an Alkohol nachgewiesen werden. — Weitere Versuche zeigten, daſs *Maltose* durch den Saccharomyces apiculatus nicht vergohren wird, wohl aber nach Ueberführung in Dextrose. Wenn nun Saccharomyces apiculatus Maltose nicht vergähren kann, so muſs die aus der Bierwürze gebildete geringe Menge (0,93 Vol.-Proc.) Alkohol aus Dextrose entstanden sein,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 558.

und es bietet sich in dieser Eigenschaft des Saccharomyces apiculatus, Maltose nicht, wohl aber Dextrose zu vergähren, ein Mittel, kleine Mengen von *Dextrose* neben viel Maltose (z. B. in *Bierwürze*) quantitativ durch die erzeugte Alkoholmenge zu bestimmen.

L. Marx [1]) hat verschiedene *Weinhefen* untersucht und gefunden, dafs die Weinhefe, ebenso wie die Bierhefe, aus einer grofsen Anzahl verschiedener Arten besteht, welche sich nicht allein durch ihre verschiedene Form, sondern auch durch die verschiedene Zeit, innerhalb welcher sie Ascosporen bilden, unterscheiden. Die meisten Weinhefen bildeten schon ihre Ascosporen innerhalb 24 Stunden bei einer Temperatur von 25° und innerhalb $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Tagen bei einer Temperatur von 10 bis 12°. Es fanden sich aber auch Hefenarten, welche bei diesen Temperaturen keine Ascosporen bildeten. Die Hefen von trockenen Trauben verhielten sich hierbei ganz ebenso wie die von frischen Trauben. Aber nicht allein in der Verschiedenheit der Zeit zur Entwickelung der Ascosporen zeigte es sich, dafs die Weinhefen, ebenso wie die Bierhefen, aus einem Gemisch verschiedener Arten bestehen, sondern auch in der gröfseren oder geringeren Anzahl von Ascosporen, welche die verschiedenen Arten zu entwickeln vermögen. Auch darin unterscheiden sich die Weinhefen, dafs einige den Wein besser vergähren als andere, dafs es solche giebt, welche mehr Alkohol produciren, und andere, welche den Weinen besondere Bouquets mittheilen, und schliefslich solche, welche der Acidität oder Hitze mehr widerstehen als andere. Die genauere Kenntnifs der besonderen Wirkung von verschiedenen Hefearten auf die *Moste* würde für die Weinbereitung einen grofsen Fortschritt bedeuten. Versuche im Kleinen, den Most zu sterilisiren und ihn dann mit einer bestimmten Hefeart vergähren zu lassen, haben ganz befriedigende Resultate geliefert. Es ergab sich dabei, dafs die meisten Weinhefen in den *Trauben*mosten nicht degeneriren, dafs die kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen und Phosphate, welche diese enthalten, genügendes

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1273.

Nährmaterial für jene Hefen liefert. Selbst nach einer grofsen Anzahl von Operationen änderte sich das Aussehen der Zellen nicht, und die Hefe vermochte zuletzt die Traubenmoste noch ebenso schnell und ebenso vollständig zu vergähren als zu Anfang. Es ist also eine irrthümliche Annahme, dafs alle Hefen eine ziemlich grofse Menge von stickstoffhaltigen Substanzen und Phosphaten bedürfen, um nicht zu degeneriren.

E. Haase[1]) berichtete über Versuche zur *Hefenreinigung* durch Centrifugiren. Die (*Bier-*)hefe wurde zu dem Ende mit einer fünfprocentigen Zuckerlösung verdünnt, und fanden sich bei der mikroskopischen Untersuchung der so verdünnten Hefe neben den runden, gesunden Hefezellen eine Unzahl abgestorbener Zellen, vermischt mit in der Flüssigkeit theilweise sich bewegenden Bacterien. Unter stetem Umrühren liefs Er dieses Gemisch in den Separator einfliefsen, und schied derselbe es mittelst der Centrifugalkraft in ein dünnflüssiges Gemisch von Wasser, Bacterien und abgestorbenen Hefenzellen, sowie in eine ziemlich consistente Hefe, welche nur aus lebenskräftigen Zellen, frei von jeder die Vermehrung störenden Verunreinigung bestand. Der durch den Zusatz von Zuckerlösung beabsichtigte Nebenzweck, das Auflösen und Ausscheiden des *Hopfenharzes*, scheint dagegen nicht erreicht zu werden, da die gereinigte Hefe den gleichen, leicht bitteren Geschmack besafs, wie die dünnere, die abgestorbenen Zellen und Bacterien enthaltende Flüssigkeit. Die Verdünnung hat also nur die Wirkung, die zu scheidenden Zellen und Mikroorganismen schwebend zu halten, um sie dadurch leichter ihrem specifischen Gewicht entsprechend von einander zu scheiden; jede indifferente Flüssigkeit, welche den Geschmack und die Natur der Hefezellen unbeeinflufst läfst, vor allem also reines Wasser, kann demnach anstatt der Zuckerlösung verwendet werden.

E. Chr. Hansen[2]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Physiologie* und *Morphologie* der *alkoholischen Fermente*, speciell über die *Wirkung* der *alkoholischen Fermente* auf verschiedene

---

[1]) Dingl. pol. J. 268, 238. — [2]) Carlsberg Meddeleser 2 (1888), 143; Chem. Centr. 1888, 1208 (Ausz.); siehe auch Chem. Centr. 1888, 1390 (Ausz.).

Zuckerarten. Die Versuche wurden ausgeführt einerseits mit Saccharose, Maltose, Lactose und Dextrose, andererseits mit 40 verschiedenen Hefen, namentlich sechs Arten *Saccharomyces* (cerevisiae, Pastorianus I, II und III, ellipsoïdeus I und II, Saccharomyces Marxianus, exiguus, membranaefaciens), zehn Arten Brauereiunterhefen, Mycoderma cerevisiae, Saccharomyces apiculatus, sieben Arten Torula, Monilia candida, Mucor erectus, spinosus, Mucedo racemosus, mit einigen unvollkommen beschriebenen Arten und dem Oidium lactis. Die Gattung Saccharomyces zerfällt in zwei Hauptgruppen: die eine entwickelt *Invertin* und ruft alkoholische Gährung hervor, die andere, wozu nur Saccharomyces membranaefaciens gehört, besitzt diese Eigenschaft nicht. Alle Arten der ersten Gruppe rufen in Rohrzucker- und *Dextrose*lösungen eine lebhafte Gährung hervor und entwickeln Invertin, dagegen vermögen sie in *Lactose*lösungen keine Gährung hervorzurufen. Sie zerfallen wieder in zwei Abtheilungen, von denen die eine, kleinere Anzahl (Saccharomyces Marxianus und exiguus) Maltose nicht vergährt, während die andere, die grofse Mehrzahl der Saccharomyceten umfassend, auch *Maltose*lösungen in lebhafte Gährung versetzt. In der zweiten Gruppe werden Arten abgehandelt, welche verschiedenen, noch unbestimmten Abtheilungen des Systems angehören, darunter Mycoderma cerevisiae, Saccharomyces apiculatus, Torula, Monilia candida. Sie sprossen wie die Saccharomyceten, bilden aber keine Ascosporen. Nur eine einzige, die Monilia candida, vermag Maltose zu vergähren, und zwar ohne grofse Energie. Die Arten, welche kein Invertin bilden und deren fermentative Kraft schwach oder Null ist, sind häufig. Mehrere vergähren Dextrose- und *Invertzucker*lösungen. Die Monilia candida versetzt *Saccharose* als solche, ohne vorherige Inversion, in Gährung. Die dritte Gruppe umfafst die Gattung *Mucor*, welche in zwei Abtheilungen zerfällt: die eine enthält Invertin, die andere mit den meisten Arten jedoch dieses Ferment nicht. Sie unterscheiden sich ferner noch dadurch, dafs sie, falls sie überhaupt Gährung hervorrufen, auch Maltose, wenn auch schwach, vergähren. Bezüglich ihres Gährvermögens weisen sie ebenso wie die vorige Gruppe grofse Unter-

schiede auf; einige Arten, darunter Oidium lactis, können sogar eigentlich nicht als alkoholische Fermente bezeichnet werden. Die Untersuchung der besprochenen Mikroorganismen ergiebt bezüglich ihrer industriellen Anwendbarkeit, dafs nur die Gattung Saccharomyces Arten enthält, welche eine Maltoselösung rasch und energisch vergähren, und unter diesen auch nur eine gewisse Anzahl, dafs also die Brauereien und Brennereien ihren Hefen allein den wahren Saccharomyceten zu entnehmen haben. Die Mikroorganismen, welche den Saccharomyceten ähneln, also keine Ascosporen bilden (Gruppe II), und welche mit einer Ausnahme die Maltose nicht vergähren, sind für Brauereien und Brennereien nicht verwendbar, dagegen aber in der *Traubenwein-* und *Obstwein*fabrikation. Von den Mucorarten findet keine einzige in der Industrie Anwendung, das Gleiche gilt von dem Oidium lactis. — Was das Verhalten der hier zur Untersuchung gelangten Zuckerarten anbetrifft, so mufs von der *Maltose* angenommen werden, dafs sie direct vergährt. Bezüglich der *Saccharose* wurde festgestellt, dafs sie von den alkoholischen Hefen direct vergährt wird ohne vorherige Inversion (Monilia candida) oder indirect nach vorheriger Inversion (Saccharomyceten, Torulaarten, Mucor ramecosus) oder überhaupt nicht vergährt wird (Saccharomyces apiculatus, einige Torulaarten, und die meisten Mucorarten). Die *Dextrose* ist die einzige Zuckerart, deren Lösungen alle alkoholischen Hefen vergähren, und in Fällen, wo ein Vergleich möglich war, wurde constatirt, dafs die Vergährung dieses Kohlehydrates viel lebhafter war, als die der Saccharose und Maltose. Die Lactose vermag keine einzige der vielen alkoholischen Hefen in Gährung zu versetzen. Diese Resultate haben eine gewisse Wichtigkeit für die Untersuchung der *Bierwürze* auf ihren *Zucker*gehalt.

Chapmann [1]) berichtete über die *Wirkung* der *Säuren* auf die *Hefe*. Er hat die Ueberführung von Hefebestandtheilen in *Zucker* analytisch verfolgt, indem es Ihm öfter oblag, Prefshefe auf ihren Stärkegehalt zu untersuchen. War nun das Verhalten

[1]) Chem. Centr. 1888, 1207 (Ausz.).

der Säuren bestimmter Concentration zu Hefe bekannt, so ergab sich daraus auch eine leichte Ermittelung des *Stärke*gehaltes von Prefshefe. Die ersten Versuche gingen darauf hinaus, zu erfahren, wie sich bei gleicher Inversionsdauer das zur Inversion verwendete Säurequantum zur Menge des gebildeten Zuckers stelle. Es wurde im Mittel von sieben Versuchen gefunden, dafs der erzeugte Zucker in Procenten der trockenen Hefe beträgt bei:

2	5	10	15	20	25	30 ccm HCl
2	11,1	16,3	23,1	24,9	27,5	29,3 Proc.

Man kann ferner annehmen, dafs der ganze Zucker beim Behandeln einer Hefe mit Säure von der Hefecellulose herrühre. Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, dafs sich auf vorerwähnte Versuche eine Bestimmung der Stärke in der Presshefe gründen liefse.

J. Ch. Holm und S. V. Poulsen[1]) haben ihre Untersuchungen[2]) zur Bestimmung der Grenze, bis zu welcher mit der Hansen'schen Methode[3]) der *Nachweis* einer *Infection* von *wilder Hefe* in einer *Unterhefe* von *Saccharomyces cerevisiae* gelingt, fortgesetzt. Sie fanden, dafs die 19 von ihnen untersuchten verschiedenen Unterhefe-Arten sich in zwei Gruppen theilen lassen, von denen die eine (5) ebenso wie die Unterhefe Nr. 1 von Carlsberg sich am besten bei 25° nach 40 Stunden, die andere (14) ebenso wie die Unterhefe Nr. 2 von Carlsberg sich am besten bei 15° nach 72 Stunden analysiren läfst, dafs in beiden Fällen sich eine Infection mit wilder Hefe von nur 1 bis $^1/_2$ Proc. constatiren läfst, und dafs schliefslich, falls es sich um eine Infection mit Saccharomyces ellipsoïdeus II handelt, von den untersuchten Hefen 15 sich am besten bei 30° nach 43 Stunden analysiren lassen, wenn die Infection mit dem Saccharomyces ellipsoïdeus II auch nur 1 bis $^1/_2$ Proc. der Gesammtmasse beträgt. Für die fünf Arten wilder Hefen: Saccharomyces Pastorianus I, II und III und Saccharomyces ellipsoïdeus I und II ergaben die Untersuchungen diesbezüglich ganz gleiche Resultate.

---

[1]) Carlsberg Meddeleser 2 (1888), 137. — [2]) JB. f. 1886, 1884. — [3]) JB. f. 1884, 1530.

G. Topf[1]) veröffentlichte Beobachtungen über die *Reinzucht* und *Beurtheilung* der *Bierhefen*, deren Resultate folgende sind: Die Zellen und Sproſsverbände der Hefen sind im Allgemeinen nur lose mit einander verbunden, mit Ausnahme der hier nicht in Betracht kommenden Hautbildungen, und lassen sich daher leicht durch Schütteln mit Flüssigkeiten trennen, so daſs bei Culturen daraus nur einheitliche Colonien entstehen, die sich leicht als solche erkennen lassen, welche Thatsache schon als Grundlage für das Platten- und Schalenverfahren verwerthet worden ist. An Aussaaten auf der Oberfläche hinreichend dicker Schichten von genügend gelatinirten, kräftigen Bierwürzen sind, wenn die Colonien eine gewisse Gröſse erreicht haben, deutliche Unterschiede zwischen einigen Arten von *Saccharomyces*, weniger sicher auch zwischen einigen Rassen von *Saccharomyces cerevisiae* erkennbar. An Reinculturen verschiedener Hefearten und Culturrassen auf und in festen oder flüssigen Medien lassen sich durch die mikroskopische Untersuchung ebenfalls constante Merkmale, gewisse vorherrschende Typen feststellen, die eine Unterscheidung auch auf diesem Wege ermöglichen. Auf diese Thatsachen kann man sowohl eine vereinfachte Methode der Reincultur, als der Diagnose von Hefearten begründen. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigung durch gewisse wilde Hefenarten gelingt sehr sicher und schnell durch die Beobachtung des Wachsthums einer etwas reichlichen Aussaat in Würzegelatine mittelst feuchter Kammer bei mittlerer Vergröſserung. — Von wilden Hefearten beschrieb Topf *Saccharomyces exiguus*, eine wilde Hefenart aus Flaschenbier. Am besten eignet sich zum Nachweise der Verunreinigungen durch wilde Hefen das junge *Bier* in den Gährbottichen einige Tage vor dem Ablassen, weil deren Zellen darin gröſstentheils suspendirt geblieben sind, und erst anfangen, sich zu entwickeln. Bei Weiterzüchtung wendet man die Pasteur'schen Kölbchen an, die statt des abwärts gebogenen dünnen Rohres einen gewöhnlichen langen Hals und eine einfache, seitliche Tubulatur besitzen. Zum schnellen Nach-

[1]) Chem. Centr. 1888, 1120 (Ausz.).

weise von Saccharomyces exiguus und ähnlicher Arten bedient man sich der Beobachtung im hängenden Tropfen von gelatinirter Würze mittelst einer feuchten Kammer.

O. E. Nycander[1]) theilte mit, dafs das *Malz*, und zwar Roggen-, Weizen- und Gerstenmalz, *zwei* verschiedene *Fermente*, ein stärkeverflüssigendes und ein stärkeverzuckerndes enthält. Beide kommen bereits ungemalzten Körnern zu. Bei Gerste fand sich, dafs die Gröfse der fermentativen Kraft in den ungemalzten Körnern auf diejenige des daraus gewachsenen Malzes sehr gut schliefsen läfst, was für die Werthbestimmung von *Gerste* zu Malzzwecken von Bedeutung ist. — Zum Vergleich wurden auch im *Speichel* die beiden Fermente quantitativ bestimmt. Der menschliche Speichel ergab im Vergleiche mit Malz eine aufserordentlich hohe verflüssigende, gegenüber der verzuckernden Kraft. Der Speichel von einem Hunde zeigte keine Spur weder von verflüssigender, noch verzuckernder Wirkung, ein deutlicher Hinweis auf die Eigenschaft des Hundes als fleischfressendes Thier.

P. Lindner[2]) untersuchte die *Sarcina-Organismen* der *Gährungsgewerbe*, und zwar: Pediococcus cerevisiae Balcke, acidi lactici n. sp., albus n. sp., die Sarcina candida n. sp., rosea Schroeter, aurantiaca n. sp., flava de Bery und maxima n. sp. ad interim. Die Sarcinagruppe ist in den Gährungsgewerben durch zahlreiche Arten vertreten, die mikroskopisch meist nur schwierig oder gar nicht unterschieden werden können; zur Diagnosticirung eignen sich Culturen auf Fleischsaftgelatine oder auf Nähragar am besten. Einige derselben zeigen nur ein zweidimensionales Wachsthum: Pediococcus cerevisiae, albus, acidi lactici; andere ein dreidimensionales, jedoch nur unter ganz bestimmten Culturbedingungen, nämlich im Heudecoct: Sarcina candida, rosea, aurantiaca. Noch andere endlich wachsen fast ausschliefslich in der typischen Sarcinaform: Sarcina flavea und maxima. Besondere Dauerformen sind für keine der genannten Arten bekannt; Involutionsformen zeigten sich in den Culturen von Pediococcus cerevisiae. Durch Fleckenbildung ausgezeichnet

[1]) Chem. Centr. 1888, 221 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1120 (Ausz.).

ist Pediococcus albus, cerevisiae und Sarcina aurantiaca. In physiologischer Beziehung haben sich sämmtliche Arten (nur Sarcina maxima ist noch nicht untersucht) als Säurebildner erwiesen, besonders Pediococcus acidi lactici. Die Säure hat sich auch in den untersuchten Fällen als *Milchsäure* herausgestellt, Ameisensäure war nur spurenweise nachweisbar. Fast alle Arten verflüssigen früher oder später *Gelatine*. Eine Ausnahme machen Pediococcus cerevisiae, acidi lactici und Sarcina maxima. Eine Temperatur von 60° wirkt schon in kurzer Zeit auf sämmtliche Arten tödtend.

U. Gayon und E. Dubourg[1]) berichteten[2]) über *alkoholische Gährung von Dextrin und Stärke durch Schimmelpilze.* Neuere, von Denselben angestellte Versuche bestätigen die schon früher beobachtete Thatsache[3]), dafs reine Hefe nicht im Stande ist, Stärke oder Dextrin zu saccharificiren, dafs die Schimmelpilze aber diese Eigenschaft besitzen. Die Sporen von Mucor alternans (Tieghem) entwickeln sich zwar auf Rohrzuckerlösungen, ohne indessen eine Gährung zu verursachen; in einer Lösung von Glykose findet dagegen alsbald Gährung statt. In letzterer nimmt der Mucor sofort die Form dicker Zellen an, welche Knospen bilden; in Rohrzuckerlösungen entwickeln sich die Sporen ausschliefslich zu Mycelien und fructificiren. In Dextrinlösung trat Gährung ein, desgleichen bei Stärke. In derselben Weise wie Mucor alternans wirkte auch eine Varietät des Mucor racemosus. Es scheint, als ob Mucorarten, welche Fermentzellen zu bilden im Stande sind, sich gegen Stärke und Dextrin ebenso verhalten wie der Mucor alternans. Bei Mischungen von Dextrin und Maltose konnte festgestellt werden, dafs in den späteren Stadien des Versuches das erstere zum grofsen Theil in *Maltose* umgewandelt war. Der Mucor, der als Mycel absolut keine Wirkung ausübt, ist somit im Stande, in der kugeligen Hefeform Diastase zu liefern, und, nachdem durch dieselbe das Dextrin und die Stärke in vergährbaren Zucker umgewandelt war, die Gährung zu bewirken.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 797 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1884. — [3]) Daselbst.

F. Helwes[1]) berichtete über das *Labferment* im *menschlichen Harn.* Das Labferment ist ziemlich regelmäfsig im normalen menschlichen Harne, wenn auch mitunter nur in äufserst geringen Spuren, vertreten. Es fällt also, ganz wie die anderen Fermente im Körper, der Zerstörung anheim, und es kann nicht Wunder nehmen, dafs es nur in diesen Spuren im Harn anzutreffen ist, da es namentlich durch Alkalien noch leichter zerstört wird als das Pepsin. Bestimmte Angaben darüber zu machen, wo und wie das Ferment aufgenommen und zerstört wird, ob es vielleicht etwa wesentlich als Vorferment (als welches es aller Wahrscheinlichkeit nach in den Magendrüsen, ähnlich wie das Propepsin, vorkommt) zur Resorption gelangt, darüber sind zur Zeit um so schwerer sichere Angaben zu machen, als die an und für sich geringen Fermentmengen des Harns in ihren Wirkungen durch die kaum auszuschaltenden Salze zu stark beeinflufst werden.

J. Frankhauser[2]) fand bei Versuchen über *Diastase*, dafs bei der Keimung der *Gerste* in Folge des Athmungsprocesses *Ameisensäure* entsteht, welche eine Lockerung und Lösung der Zellwände im stärkemehlführenden Gewebe verursacht, ein Zustand, den der Mälzer als Lösung des Gerstenkornes bezeichnet. Bei den späteren Vorgängen wird dann die Stärke von der Ameisensäure in analoger Weise in Angriff genommen, d. h. in Zucker verwandelt, wie durch verdünnte Schwefelsäure. — Auf einem ähnlichen Vorgange, wie er im Gerstenkorn stattfindet, beruht nach Ihm auch das Süfswerden der *Kartoffel.*

H. Leffmann und W. Beam[3]) berichteten über die Wirkung der *Conservirungsmittel* von Nahrungsmitteln auf *Diastase.* Sie untersuchten, wie weit die Gegenwart von Conservirungsmitteln die Wirksamkeit von *Malz*präparaten beeinträchtigt. Von denselben wurden geprüft: Salicylsäure, Borsäure, saures schwefligsaures Natrium, Saccharin, β-Naphtol. Die zu den Versuchen verwendete Stärkelösung enthielt 30 g pro Liter, die Temperatur war bei allen Versuchen die gleiche, als Mafs der

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1209 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 552 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1068 (Ausz.).

Wirkung diente der entstandene Zucker. Besonders die *Salicylsäure* erwies sich der Wirkung von Malzextracten hinderlich, ebenso wirkte *Saccharin* ungünstig; *β-Naphtol* wirkte etwas, aber nicht so stark hemmend; Borsäure und saures schwefelsaures Natrium schienen nur von geringem Einflufs zu sein.

G. Winogradsky[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *Schwefelbacterien.* Eine ganze Anzahl von niederen Organismen, unter denen die unter dem Gattungsnamen Beggiatoa zusammengefafsten die bekanntesten sind, zeichnen sich durch die zeitweilige Ablagerung von dunklen, stark lichtbrechenden Körnern in ihren Zellen aus, welche 1870 zuerst von Cramer als amorpher *Schwefel* erkannt worden sind. Die Schwefelbacterien sind die charakteristischen Bewohner von Schwefelquellen, in welchen sie als weifse, schleimige Massen umherschwimmen und man hat sie daher mit dem in diesen vorhandenen Schwefelwasserstoff in ursächlichen Zusammenhang gebracht durch die Annahme, dafs durch diese Organismen eine Reduction der Sulfate des Wassers zu Schwefelwasserstoff bewirkt werde, dafs letzterer endlich durch den Sauerstoff eine partielle Oxydation zu Schwefel und Wasser erfahre. Er weist nun nach, dafs die Beggiatoen ihren Schwefel nicht durch Reduction von Sulfaten, sondern nur aus *Schwefelwasserstoff* bilden können, und dafs dieser, der also an den Wohnorten der Beggiatoen durch andere Ursachen hervorgerufen sein mufs, ein nothwendiges Lebensbedürfnifs derselben ist, sowie auch ihre Vegetation hervorruft. Die Beggiatoa kann einen beträchtlichen Schwefelwasserstoffgehalt in der Flüssigkeit vertragen, über eine gewisse Grenze hinaus wirkt derselbe aber auch hier giftig. Der mit der Oxydation des Schwefelwasserstoffes beginnende Oxydationsprocefs setzt sich fort, und der in den Zellen ausgeschiedene Schwefel wird weiter bis zur höchsten Oxydationsstufe, zu *Schwefelsäure* oxydirt. Auch dieser Vorgang ist ein physiologischer und kann nicht mit der Oxydation von Schwefelpulver in Wasser verglichen werden, da er viel energischer in den Beggiatoazellen als im letzteren Falle

[1]) Chem. Centr. 1888, 1034 (Ausz.).

verläuft. Hieraus wird der Schlufs gezogen, dafs die Oxydation des Schwefelwasserstoffes und Schwefels zu Schwefelsäure, welche letztere mit den Carbonaten des umgebenden Wassers unter Kohlensäureentwickelung Sulfate bildet, ein für das Leben der Schwefelbacterien nothwendiger Vorgang sei. Es ist ein Athmungsvorgang, bei welchem Schwefel mit Schwefelwasserstoff das verathmete Material vorstellen, durch dessen Verbrennung zu dem Athmungsproduct, nämlich Schwefelsäure, der Organismus die nöthige Betriebskraft für seine Lebensbewegungen gewinnt. Da die Beggiatoen dieses eigenthümliche Athmungsmaterial verwerthen können, wird es auch weiter verständlich, wie dieselben in einem an organischem Material sehr armen Medium, dem Wasser der Schwefelquellen, existiren können. Verwerthen sie letzteres ausschliefslich zum Aufbau ihres Organismus, ohne einen Theil wieder durch Oxydation verlieren zu müssen, so wird ihr Bedarf daran ein geringerer sein können als bei anderen Organismen, bei denen die kohlenstoffhaltige Nahrung sowohl zum Aufbau als zur Athmung Verwerthung findet.

Derselbe[1]) veröffentlichte ferner Untersuchungen über *Eisenbacterien*. Fadige Bacterien, welche unter normalen Wachsthumsverhältnissen Eisenoxydverbindungen in sich ablagern, sind schon lange bekannt. Sie erscheinen oft spontan, oder lassen sich gut cultiviren in Gefäfsen, wo Pflanzen unter Zusatz von Eisenoxydhydrat in Wasser sich zersetzen und treten ausnahmslos auf in Eisenockerabsätzen, welche man in Sümpfen oder auf Wiesen trifft, ganz besonders üppig aber in den Eisenquellen, und zwar um so reichlicher, je reicher der Eisenoxydulgehalt des Wassers ist. Er weist nun nach, dafs die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd mit den Lebenserscheinungen dieser Eisenbacterien zusammenhängt und nur im Protoplasma ihren Sitz hat. Ohne Zufuhr von Eisenoxydul wachsen die Fäden dieser Eisenbacterien nicht, und die Tauglichkeit eines Wassers als Nährflüssigkeit für dieselben geht nach Entfernung seines Eisenoxydulgehaltes völlig verloren. Das Eisenoxydulsalz wird von

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1035 (Ausz.).

den Zellen begierig aufgenommen, im Protoplasma oxydirt und die gebildete Eisenoxydverbindung aus den Zellen ausgeschieden. Letztere ist zunächst löslich, und nur dem Umstande, dafs sie die die Zellen umgebende Gallerthülle imprägnirt, und von derselben zurückgehalten wird, ist es zu verdanken, dafs eine Anhäufung von Eisenverbindungen um die Zellen stattfindet. Von organischen Stoffen brauchen die Eisenbacterien nur sehr wenig. Diese letzteren sind daher mit den oben besprochenen Schwefelbacterien in Vergleich zu stellen. Wie diese zur Erzeugung der ihnen nothwendigen Wärme Schwefel und Schwefelwasserstoff verathmen, so verathmen die Eisenbacterien Eisenoxydul. Die colossalen Ablagerungen von Eisenerzen (Sumpf-, See-, Wiesenerz, Raseneisenstein etc.) in der Natur sind höchst wahrscheinlich der Thätigkeit dieser Organismen zuzuschreiben.

J. Kunz[1]) veröffentlichte *bacteriologisch-chemische Untersuchungen* einiger *Spaltpilzarten*, des *Bacillus strumitis Tavel*, des *Bacillus pyocyaneus*, des *Bacterium phosphorescens* und des *Koch'schen Kommabacillus.* Der *Bacillus strumitis Tavel*, bei zwei Strumitiden in der Punktionsflüssigkeit der Strumacystica gefunden, wächst auf Fleischwasserpeptongelatine sehr gut, verflüssigt dieselbe aber nicht; auch auf Kartoffeln gedeiht er ganz gut. Sein Wachsthum auf Agar und besonders zuckerhaltiger Agar ist ganz charakteristisch und schreitet rasch vorwärts unter Bildung von Gasblasen, welche oft so grofs und zahlreich sind, dafs die Agar in den Reagensgläsern theilweise in die Höhe gehoben wird. Das hierbei entwickelte Gas ist Kohlensäure. Der Bacillus ist äusserst beweglich, seine Färbung gelingt am besten mit alkalischer Methylenblaulösung. Die durch Struminculturen in Nährgelatine mit Zusatz von 5 Proc. Traubenzucker gebildete Säure erwies sich theils als Bernsteinsäure, theils als Milchsäure. In Milch vermehrt sich der Bacillus strumitis, ohne sie zum Gerinnen zu bringen oder auch nur ihre Reaction zu verändern. — Der *Bacillus pyocyaneus* ist die Ursache der oft ganz plötzlich auftretenden blauen oder grünen Färbung des

---

[1]) Monatsh. Chem. 9, 361; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 358.

Eiters. Zur Isolirung dieser Farbstoffe des blauen und grünen Eiters wurden Massenculturen des Bacillus pyocyaneus auf Nährgelatine angelegt, und aus der verflüssigten, eine schön grüne, fluorescirende Farbe besitzenden Masse nach dem Verfahren von Girard[1]) die beiden in dem blauen Eiter enthaltenen Körper: *Pyocyanin* und *Pyoxanthose* abgeschieden. Die Flüssigkeit behielt hiernach immer noch einen grünen Schimmer, und nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bot die beim durchfallenden Licht gelbe Flüssigkeit beim auffallenden Licht eine prachtvoll grüne Fluorescenz, ähnlich dem Fluoresceïn der Phtalsäure. Dieser fluorescirende Körper ist nur in Wasser und Alkohol löslich und wird durch Kochen nicht zerstört. Durch Aether, Petroläther oder Amylalkohol läſst er sich nicht ausziehen und ist an eine Reindarstellung dieses Farbstoffes wohl nicht zu denken, weil er nur in ganz minimalen Mengen vorkommt. Um das Pyocyanin im reinen Zustande zu erhalten, wurde die aus Chloroform auskrystallisirte Base nochmals in wenig Chloroform gelöst und die Lösung in alkoholfreiem Aether hineinfiltrirt, wobei das Pyocyanin fast vollständig ausfällt, während die anhaftende Pyoxanthose in dem Aether sich löst. Das so erhaltene Pyocyanin ist nicht hygroskopisch und wurde das Vorhandensein von Stickstoff und Schwefel in ihm constatirt. Wird der Bacillus pyocyaneus in 2 Proc. zuckerhaltiger Gelatine cultivirt, so nehmen die Culturen ebenfalls grüne Farbe an ohne Gasbildung, später sinkt die Hauptmasse der Bacterienwucherung in dicken, weiſslichen, schleimigen Fäden zu Boden, während die darüber befindlichen Schichten sich entfärben. Beim Schütteln solcher Culturen mit Luft tritt aber sofort die grüne Farbe wieder auf, aus welchem Verhalten sich schlieſsen läſst, daſs das grüne Pigment wahrscheinlich aus einer chromogenen, von den Bacterien gebildeten Substanz durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft producirt wird. Das Pigment selbst fehlt in den Zellen der Bacterien. In sterilisirter Milch ruft der Bacillus pyocyaneus schon am zweiten Tage eine gelblichgrüne Farbe hervor, welche beim Zusatz einiger

[1]) Zeitschr. f. Chirurgie 1876; in den JB. nicht übergegangen.

Tropfen Ammoniak intensiv grün wird. — Das *Bacterium phosphorescens* verflüssigt die Gelatine nicht, es bildet eigentliche Kurzstäbchen. Die einzelnen Individuen sind von einer deutlich wahrnehmbaren Zoogloeahülle umgeben und beweglich, sie bilden keine längeren Verbände, sind aber nicht selten zu zweien verbunden. Um womöglich die leuchtende Substanz dieser Mikroben, welche ein Licht von entschieden grünlichem Farbenton ausstrahlt, zu isoliren, wurden Culturen in Fleischwasserpeptongelatine angelegt. Erwärmt man eine Cultur in der hohlen Hand, bis die Gelatine schmilzt und die Bacterien zu Boden fallen, so hört das Leuchten gänzlich auf, während die Bacterien lebensfähig bleiben und, auf neue Nährmedien übertragen, dort wieder leuchten. Es scheint somit das Leuchtvermögen vom freien Zutritt des Sauerstoffs abhängig zu sein. Auf Gelatine mit 2 Proc. Traubenzucker wächst dieser Mikrobe ebenfalls, leuchtet und bildet kleine Gasblasen. Am stärksten zeigten das Leuchten Meerwasserculturen dieses Bacteriums. Beim Abkühlen derselben auf 0° nimmt das Leuchtvermögen nur wenig ab, erwärmt man kurze Zeit auf 35°, so verschwindet das Leuchten, kehrt aber beim Abkühlen wieder; dauert jedoch das Erwärmen auf 35° längere Zeit, so büfsen die Culturen ihr Leuchtvermögen dauernd ein. Das Leuchtvermögen des Bacterium phosphorescens ist von einer vorausgegangenen Insolation völlig unabhängig. Schüttelt man leuchtende Meerwasserculturen mit Aether, Alkohol, Amylalkohol, Benzol oder Chloroform, so verschwindet das Leuchten sofort, ebenso beim Mischen mit verdünnten Säuren, Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure. Schütteln mit Mandelöl thut dem Leuchten keinen Abbruch, auch kleine Quantitäten verdünnter Natriumcarbonatlösung bewirken keine Veränderung, während durch Zusatz einer concentrirten Lösung das Leuchten gleichfalls verschwindet. Das Leuchten des Bacterium phosphorescens mufs somit ein vitaler Procefs sein, da alle Reagentien, welche das Zellprotoplasma tödten, auch zugleich das Leuchten vernichten. Der leuchtende Stoff läfst sich also nicht isoliren. In Chlornatrium-, Magnesiumsulfat-Natriumsulfatlösung wuchs das Bacterium ebenfalls gut fort und die prächtige Phosphorescenzerscheinung trat auch hier ein.

Schliefslich wurde auch sterilisirte Milch mit Erfolg mit Stäbchen aus einer Meerwassercultur inficirt, sie leuchtete aber wegen ihrer Undurchsichtigkeit bei weitem nicht so stark, wie die Salzlösungen. — Da der *Koch'sche Kommabacillus* die Symptome der Cholera asiatica nicht als solcher hervorruft, sondern durch Production toxisch wirkender Stoffe, so wurde die Isolation dieser Stoffe versucht durch Culturen des Kommabacillus in einer *Pankreas*flüssigkeit. Dieselbe war derart dargestellt, dafs 300 g trockenes Serumeiweifs und vier frische, fein zerhackte Ochsenpankreasdrüsen mit 6 Litern Wasser bei Bruttemperatur 16 Stunden stehen gelassen, die Masse dann mit Essigsäure schwach angesäuert, erwärmt, durch ein Tuch colirt, die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und sterilisirt wurde. Die Culturen des Kommabacillus in dieser Pankreasflüssigkeit wurden nach dreitägigem Stehen bei 35° mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft und mit 95 procentigem Alkohol aufgenommen. Von den niedergeschlagenen Bestandtheilen wurde abfiltrirt, wieder eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und schliefslich der Auszug mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat mit Soda fast abgestumpft, eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen, sowie mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt. Der Niederschlag war krystallinisch, von orangegelber Farbe und bestand aus einem in Wasser leichter und einem darin schwerer löslichen Chloroplatinate. Nach Versuchen mit Thieren hatte nur die Base des leichter löslichen Chloroplatinats toxische Eigenschaften. Es gelang nur, das schwerer lösliche Chloroplatinat als homogene, in rhombischen Blättern krystallisirende Masse zu erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $(C_2H_5N)_2 . 2 HClPtCl_4$. Es lag hier also das Platindoppelsalz einer Base C_2H_5N vor, welche schon von Schreiner[1]) im Sputum sowie im menschlichen Sperma beobachtet und als

[1]) JB. f. 1878, 1003 f.

Spermin oder *Spermatin* bezeichnet ist. Dieselbe ist entweder *Aethylenimid*, (CH_2–, CH_2–)=NH, oder *Aethylidenimid*, CH_3 –CH=NH. Die hier erhaltene und, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nicht vorher in der Pankreasnährlösung schon vorhanden gewesene, sondern durch den Kommabacillus producirte Base stimmte in allen Eigenschaften mit der Schreiner'schen Base überein, beide scheinen aber nicht identisch zu sein mit dem von Ladenburg und Abel[1]) künstlich dargestellten *Aethylenimin*. Culturen des Kommabacillus in Zuckerpeptonlösung zeigten keine Bildung von Milchsäure, es gelang nur, diejenige geringer Mengen von Bernsteinsäure nachzuweisen.

A. Baginsky[2]) berichtete über Studien zur *Biologie der normalen Milchkothbacterien* und wurde von Ihm die Einwirkung des *Bacterium lactis aërogenes* (*Escherlich*) auf *Milchzucker* mit und ohne Sauerstoffzutritt, sowie unter Zusatz von Galle, ferner auf *Amylum*, auf *Caseïn* und *Milch* näher untersucht. Die Versuche ergaben, dafs das Bacterium lactis aërogenes den Milchzucker in ausgiebigster Weise, unter Bildung kleiner Mengen von Aceton, zu Essigsäure und weiter zu Kohlensäure, Methan und Wasserstoff vergährt. Nur ganz geringe Mengen von Milchsäure sind bei dieser Gährung zu entdecken. Die neutralen, milchsauren Salze ist dieses Bacterium im Stande, in buttersaure überzuführen und reiht sich dieses Bacterium demnach den schon bekannten Buttersäurebildnern an. Auf Amylum wirkt dasselbe nur unter Sauerstoffzufuhr ein, indefs ist eine Zuckerbildung nicht zur Erscheinung gekommen, vielmehr erscheint auch hier directe Bildung von Essigsäure. Eine der Eiweifsfäulnifs entsprechende Wirkung wird von dem Bacterium auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Milch nicht ausgeübt, vielmehr fehlten, wenngleich ein gewisser Verbrauch von stickstoffhaltigem Material statthat, die Producte der Eiweifsfäulnifs vollständig. Von anderen biologischen Eigenschaften des Bacterium lactis ist zu erwähnen, dafs dasselbe während seines

---

[1]) Dieser JB., S. 990 f. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 434.

Wachsthum sehr energisch reducirende Eigenschaften entwickelt; dafs es auf Fleischpeptongelatine, welche in 10 ccm = 0,5 ccm (entsprechend einer $^1/_2$-Normalnatronlauge) Essigsäure enthält, nicht mehr wächst; dafs es im Stande ist, bei Darreichung von Milchzucker als Nährmedium anderen Bacterien das Aufkeimen unmöglich zu machen; dafs geringe Mengen von Alkali das Wachsthum des Bacterium lactis verstärken, gröfsere Mengen von Alkali es aber verringern; dafs auf Zusatz von Benzoësäure kein Wachsthum, auf Zusatz von Borsäure, Resorcin geringes, von Jodoform wenig behindertes, von Naphtalin aufserordentlich reichliches Wachsthum unter starker Gasentwickelung erfolgt; dafs Calomel bis zu einem gewissen Grade das Gedeihen des Bacteriums behindert, wobei sich gleichzeitig eine gewisse Menge des Calomels zu einer dunkelschwarzen Masse verändert, wahrscheinlich reducirt zeigt. Die hervorstehende Eigenschaft des Bacteriums, Essigsäure zu bilden, veranlafst Ihn, für dasselbe den Namen *Bacterium aceticum* vorzuschlagen.

Shibasaburo Kitasato[1]) untersuchte das Verhalten der *Typhus-* und der *Cholerabacillen* zu *säure-* und *alkalihaltigen Nährböden.* Typhusbacillen werden sowohl in Nährgelatine als auch in Bouillon durch einen Zusatz von 0,2 Proc. Salzsäure vollständig vernichtet; Cholerabacillen durch 0,13 Proc. Salzsäure. Salpetersäure verhält sich ebenso. In 10 ccm neutraler Bouilloncultur kamen bei Zusatz von 0,22 Proc. Phosphorsäure nur einige Typhuscolonien zur Entwickelung, bei Zusatz von 0,25 bis 0,3 Proc. blieb jedes Wachsthum aus. 0,18 Proc. Phosphorsäure wirkte ebenfalls tödtend auf Cholerabacillen. Die Phosphorsäure wirkt also schwächer als die beiden vorher genannten Säuren. Schwefelsäure ist gegen beide Bacillen sehr wirksam, 0,073 bis 0,08 Proc. vernichtet Typhusbacillen, 0,049 Proc. im Nährboden Cholerabacillen. Schweflige Säure verhindert das Wachsthum von Typhusbacillen bei Zusatz von 0,25 bis 0,3 ccm (0,24 bis 0,28 Proc.), dasjenige der Cholerabacillen bei Zusatz von 0,128 bis 0,148 Proc. Milchsäure tödtet Typhusbacillen bei Zusatz von 0,4 Proc.,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 412 (Ausz.).

Cholerabacillen bei einem solchen von 0,23 bis 0,27 Proc.; Essigsäure verhindert bei 0,3 Proc. die Entwickelung der Typhusbacillen, bei 0,17 bis 0,2 Proc. diejenige der Cholerabacillen. Aehnlich verhielt sich Ameisensäure. Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure bewirkten bei 0,43 bis 0,47 Proc. Vernichtung der Typhusbacillen, bei 0,27 bis 0,3 Proc. Vernichtung der Cholerabacillen. Oxalsäure tödtete bei 0,3 bis 0,36 Proc. Typhusbacillen und bei 0,26 bis 0,28 Proc. Cholerabacillen. Bei Borsäure trat erst durch einen Zusatz von 2,4 bis 2,7 Proc. bei Typhusbacillen und bei 1,5 Proc. bei Cholerabacillen Vernichtung ein. Die Cholerabacillen sind also gegen alle genannten Säuren empfindlicher als die Typhusbacillen. In der nicht neutralisirten, sauren Fleischwassergelatine wuchsen die Typhusbacillen ziemlich gut, dagegen nicht die Cholerabacillen. Ebenso war das Verhalten in saurer Bouillon. Zu obigen Versuchen wurden neutrale Nährböden benutzt. Das Wachsthum der Cholerabacillen in den sauren Nährböden ist sehr abhängig von der Temperatur und geht bei 34 bis 36° vor sich. Daraus erklärt es sich, warum Cholerabacillen auf Kartoffeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht wachsen, dagegen sich bei Bruttemperatur entwickeln können. Von Alkalien wurde Aetzkalk, Kali, Aetznatron, Ammoniak, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Lithiumcarbonat, sowie Baryumhydrat verwendet. Der *Aetzkalk* erwies sich als gutes Desinfectionsmittel gegen beide Bacillenarten; die Cholerabacillen sind gegen Alkalien weniger empfindlich als die Typhusbacillen. Das Kaliumjodid, -bromid, -chlorid sind gegen beide Bacillenarten so gut wie unwirksam.

Ch. H. Ali Cohen [1]) veröffentlichte experimentelle und kritische Untersuchungen über den *Typhusbacillus*, in welchen zuerst die Morphologie und Biologie des Typhusbacillus und dessen diagnostischer Werth besprochen wird, und dann über mehr specielle Forschungen berichtet wird, die bezüglich der dem Flecktyphus zu Grunde liegenden Mikroben angestellt wurden. Schliefslich wird die Frage nach der thier-pathogenen Wirkung behandelt,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1105 (Ausz.).

aus deren Resultaten anscheinend geschlossen werden darf, daſs der Typhusbacillus für Thiere nicht schädlich ist. Als bewiesen kann gelten, daſs derselbe wenigstens in vielen Fällen für Thiere unschädlich ist. Die schädliche Wirkung von einigen Culturen der Typhusbacillen auf Thiere ist ein Intoxicationsproceſs ohne specielle Bedeutung. Aus dem Umstande, daſs der Typhusbacillus auf todten Nährböden schädliche Substanzen zu produciren im Stande ist, zu schlieſsen, daſs derselbe auch im inficirten Menschenkörper solche Stoffe producirt und durch sie seine pathogene Wirkung entfaltet, hält Cohen für nicht zulässig.

Günther[1]) empfiehlt folgende *Methode* zur *Färbung* von *Tuberkelbacillen.* Als Lösungen dienen: 1) 100 g fünfprocentige Carbolsäure mit 10 g absolutem Alkohol und 1 g Fuchsin versetzt. In diese Lösung wird das Trockenpräparat eingelegt. 2) 100 g 25 procentige Schwefelsäure, worin 2 g Methylenblau gelöst sind. In diese Flüssigkeit gelangt das Präparat nach dem Verweilen in der ersten Flüssigkeit. Darauf erfolgt Abspülen in Wasser und Untersuchung in diesem Medium, oder besser Abspülen mit absolutem Alkohol und Untersuchung in Canadabalsam. Die Bacillen sind roth, die andere Substanz blau. Falls man eine gesättigtere Färbung der Bacillen wünscht, ist es angezeigt, die erste Lösung zwei Minuten lang bis zum Aufsteigen von Dämpfen zu erwärmen.

L. Perdrix[2]) berichtete über die *Umwandlung* der *Stickstoffverbindungen* in *Milzbrandculturen*, indem Er die Veränderungen untersuchte, welche Reinculturen von Milzbrandbacillen in schwach alkalischer Kalbsbouillon, in flüssigem Rinderblutserum und in Milch, besonders in der Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile hervorrufen. Kalbsbouillon verminderte bei 49- bis 75 tägiger Cultivirung zunächst ihre Dichte von 1,0113 auf 1,0103, ihren Gehalt an gelösten Stoffen von 2,87 auf 2,20 Proc., ferner den Stickstoff von 0,097 auf 0,088. Dagegen wuchs der Gehalt an Ammoniak im Maximum von 0,015 auf 0,064 Proc.; Amine waren nicht gebildet worden. Ent-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1118 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1469 (Ausz.).

fernt man das gebildete freie Ammoniak im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, so wird das bereits gehemmte Wachsthum der Milzbrandbacterien wieder gehoben. — Bei Rinder*blutserum* tritt erst eine Art Gerinnung ein, später verflüssigt dasselbe sich wieder. Constatirt wurde eine geringe Abnahme der Dichte und des Stickstoffgehaltes, dagegen eine bedeutende Ammoniakbildung von 0,02 auf 0,29 Proc., ebenso von Magnesiumammoniumphosphat. Der Trockenrückstand nahm um 2,55 Proc. ab. Die Flüssigkeiten enthielten kein Pepton. — Im lebenden Körper das durch Milzbrand erzeugte Ammoniak nachzuweisen, blieb ohne Erfolg. — Auch in *Milch* findet starke Ammoniakbildung statt, im Maximum 0,301 g auf 100, ohne dafs Amine nachweisbar werden. Der Stickstoff des gebildeten Ammoniaks stand zum Gesammtstickstoff durchschnittlich in einem Verhältnisse von 1 : 2,2, es war also fast die Hälfte des überhaupt vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak vorhanden. Milchzucker und Fette wurden nur in geringem Grade durch die Cultur der Milzbrandbacterien zersetzt.

P. Malerba und G. Sanna-Salaris[1]) veröffentlichten *Untersuchungen* über das *Glyskrobacterium*, welches den Harn schleimig und fadenziehend macht. Der Harn, welcher von einem an Glyskrourie leidenden Individuum stammte, zeigte stärkere saure Reaction als normaler Harn. Derselbe behielt beim Filtriren seine Zähflüssigkeit. Die Totaltrockensubstanz schwankte von 12,54 bis 21,4 g, die Harnsäure von 0,25 bis 0,40 g, die Chloride (als Chlornatrium berechnet) von 8,0 bis 10,5 g, die Schwefelsäure von 1,30 bis 1,85 g, die Phosphorsäure von 2,05 bis 2,64 g pro Liter des Urins. Es wurde stets weder ein pathologisches Pigment, noch auch Mucin, Serumalbumin, Metalbumin, Paralbumin, Paraglobulin, Hemialbuminose (Acidalbumin) etc. aufgefunden. Der filtrirte Harn zeigte sich zwar fadenziehend, aber frei von jedem specifischen Bacterium. Der unfiltrirte Harn theilte auch anderen Harnen seine zähe Beschaffenheit mit. Durch Fällung des sterilisirten Harnes mit Essigsäure, Waschen

[1]) Chem. Centr. 1888, 1392 (Ausz.).

mit essigsäurehaltigem Wasser und reinem Wasser, resultirte eine weifse, glutinöse, elastische, zähe Substanz, die beim Trocknen dunkel und spröde wurde. Dieselbe war unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und anderen neutralen Lösungsmitteln, löslich aber in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, unlöslich ferner in Alkalien; sie enthielt Stickstoff. Das Glyskrobacterium läfst sich in Gelatine, Fleischbrühe, Kartoffeln cultiviren. Bei Injection der Culturen in Fleischbrühe in das Blut, das Unterhautgewebe, die Blase, die Verdauungswege etc. ergaben sich bei verschiedenen Thiergattungen in einigen Fällen Infectionswirkungen, theilweise mit tödtlichem Ausgang. Das an von den Injectionsstellen entfernten Theilen der erkrankten Thiere entnommene Blut wirkte nicht inficirend.

R. von Limbeck [1]) veröffentlichte Untersuchungen zur Biologie des *Micrococcus ureae.* Culturen des Micrococcus ureae, welche aus einem nach Ammoniak riechenden Urin eines an chronischer Cystitis leidenden Tabetikers stammten, wurden einmal mit einer Reihe bekannter Desinficientien, dann mit solchen Mitteln, denen ein Einflufs gegen jene Formen der Cystitis zugeschrieben wird, die einer Alkalescenz des Harns ihren Ursprung verdanken sollen, und schliefslich mit Säuren zusammengebracht. Der Micrococcus ureae erwies sich den verschiedenen Mitteln gegenüber verschieden resistent, er stellte sein Wachsthum ein bei 0,057 Proc. Mercurinitrat; 0,044 Proc. Sublimat; 0,068 Proc. Salpetersäure; 0,0909 Proc. Chlorwasser; 0,5 Proc. Saccharin; 1,0 Proc. Chinindisulfat; 1,43 Proc. Chloralhydrat; 1,66 Proc. Resorcin; 2,5 Proc. Carbolsäure; 2,5 Proc. Kaliumarsenit; 2,62 Proc. Essigsäure; 5,0 Proc. Natriumbenzoat. In Stichculturen bei Luftabschlufs sondert der Mikrococcus ein schwarzbraunes Pigment ab.

V. Bovet [2]) berichtete über die chemische Zusammensetzung der Bacillen von *Erythema nodosum.* Er erzeugte auf Pepton-Glycerin-Bouillon Massenculturen derselben, welche von der Nährflüssigkeit abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen und

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 411 (Ausz.). — [2]) Monatsh. Chem. 9, 1154.

bei 110° getrocknet wurden. Nimmt man an, dafs der Stickstoff der mit Alkohol und Aether extrahirten Bacillen einzig und allein von Eiweifsstoffen herrührt und setzt den Stickstoffgehalt des Eiweifses auf 16 Proc., so ergiebt die Analyse der bei 110° getrockneten Leibessubstanz der Erythemstäbchen folgende Zahlen: 8,97 Proc. in Alkohol lösliche Stoffe; 1,99 Proc. nur in Aether lösliche Stoffe; 7,5 Proc. Asche; 64,2 Proc. Eiweifsstoffe; 17,34 Proc. Cellulose und sonstige stickstofffreie Substanzen. Der Alkoholextract der Bacillen und ebenso der Alkoholextract der eingedampften Nährlösung rief bei Thieren nicht die geringste toxische Wirkung hervor und scheinen danach die Erythemstäbchen im Gegensatz zu anderen pathogenen Bacterien keine giftigen Ptomaïne zu bilden.

E. Salkowski [1]) berichtete über das *eiweifslösende Ferment* der *Fäulnifsbacterien* und seine *Einwirkung* auf *Fibrin.* Ausgewaschenes, gut abgeprefstes Blutfibrin stand einige Tage bei 6 bis 8° und wurde dann unter vollständiger Verhinderung der Fäulnifs in mit Chloroform gesättigtem Wasser aufbewahrt. Dabei löste sich im Laufe von sechs Wochen mehr als die Hälfte des Fibrins unter Entstehung von Globulin, Serumalbumin, Albumosen und Pepton, welcher Vorgang als eine Fermentwirkung anzusehen ist. Da frisches Fibrin, in gleicher Weise mit Chloroformwasser behandelt, sowohl bei directem Einbringen in dasselbe, als nach vorgängigem Kochen ungelöst bleibt, so kann weder eine Wirkung von Fermenten, die aus dem Blute stammen, angenommen werden, noch war daran zu denken, dafs das Wasser an sich bei langer Berührung mit dem Fibrin auf dasselbe lösend einwirkte. Es blieb vielmehr nur die Annahme übrig, dafs die Lösung durch ein von den Fäulnifsbacterien, welche sich vor der Behandlung mit Chloroformwasser in dem Fibrin gebildet hatten, durch das Chloroform aber getödtet waren, producirtes Ferment bewirkt worden sei, welches, unabhängig von dem Leben der Fäulnifsbacterien, seine Wirkungen weiter entfaltet. Dieses Ferment ist typischer Art. Denn als der ungelöste Rückstand

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1392 (Ausz.).

des Fibrins mit chloroformhaltigem Wasser, in dem etwas Natriumcarbonat gelöst war, 20 Stunden bei 38° aufbewahrt wurde, hatte reichliche Peptonbildung stattgefunden, während ein anderer Theil des Rückstandes, der vorher gekocht und dann ebenso behandelt wurde, unvergleichlich geringere Mengen Pepton lieferte. Ein peptisches Ferment konnte in dem Fibrin nicht constatirt werden.

H. W. Dallinger [1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Fäulnifsorganismen.* Der Fäulnifsprocefs ist nicht das Werk eines Organismus (Bacterium termo) beziehungsweise einer specifischen Classe von negativen Formen, sondern wird durch verschiedene Organismen veranlafst, die, obwohl mit einander verwandt, in vieler Beziehung einander sehr unähnlich sind, nicht nur morphologisch, sondern auch embryologisch und selbst physiologisch. Diese Organismen arbeiten in bestimmter Reihenfolge, indem jeder hilft, in immer niederere Bestandtheile die Elemente zu spalten, aus denen die Masse zerfallender Gewebe zusammengesetzt ist. Jede Reihe nimmt 1) die Substanzen auf, die für ihr eigenes Wachsen und Vermehren nothwendig sind, führt 2) den Gährungsprocefs weiter, wandelt 3) die unmittelbare Nahrung so um, dafs Zustände sich entwickeln, die für ihren unmittelbaren Nachfolger geeignet sind. Das *Bacterium termo* ist als Pionier der Saprophyten anzusehen, schliefst man es aus, so erhält man keine Fäulnifs. Darauf treten die spiraligen Formen hinzu, wie *Spirillum volutans*, *undula* und ähnliche Formen, die oft vom *Bacterium lineola* begleitet sind. Alle diese bringen ein Weichwerden und Erschlaffen der sich zersetzenden Gewebe hervor, während sie ohne Zweifel gleichzeitig durch ihre Lebensthätigkeit und möglicherweise durch Absonderungen die Beschaffenheit der sich ändernden organischen Substanzen beeinflufst haben. Mit der Lockerung des lebenden Kleides aus Bacterienformen findet das Hinzutreten einer oder zweier Formen der fäulnifserregenden *Monaden* (Cercomonas typica und Monas Dallingeri) statt, möglicherweise auch Tetramitus rostratus und

[1]) Chem. Centr. 1888, 1209 (Ausz.).

Polytoma uvella. In dieser Zeit ist die Masse zerfallen, es finden sich wieder neue Formen (Heteromita rostrata, uncinata und Dallingeria drysdali) ein. Unter der Wirkung dieser letzteren Organismen verschwindet in einer Periode, die von einem bis zwei oder drei Monaten variirt, die ganze Substanz des organischen Gewebes und die Zersetzung wird als „erschöpft“ bezeichnet, indem im Versuchsgefäſse nichts übrig geblieben ist als ein blaſsgraues, kohlensäurehaltiges Wasser mit einem dünnen, hellgelben, sehr feinen Sediment.

O. Loew [1]) suchte der Frage nach dem Wesen der Wirksamkeit der *Enzyme* oder ungeformten Fermente und nach der Art der Veränderung, welche diese Substanzen beim Tödten erleiden, näher zu treten. Da hierbei die Ansicht, daſs in den Enzymen sehr labile Atomgruppirungen vorhanden sind, welche durch Säuren, Alkalien, Erwärmen auf 80° und andere Einflüsse leicht Umlagerungen erleiden, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, suchte Er nachzuweisen, daſs es sich in den Enzymen um sich beeinflussende Amido- und Aldehydgruppen handle. Die Versuche zeigten, daſs 0,1 g *Diastase* durch 0,15 g freies *Hydroxylamin* bei 24 Stunden langem Stehen in verdünnter Lösung ganz unwirksam gemacht wird, und daſs Diastase bei 40° auch durch relativ geringe Mengen *salpetriger Säure* ihre Kraft verliert. Auffallender als die Wirkungen des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure sind aber diejenigen des *Formaldehyds*, was in der That für die Betheiligung von Amidogruppen an dem Bewegungszustand in den Enzymen zu sprechen scheint. *Pepsin* und *Diastase* büſsen ihre Wirksamkeit völlig ein, wenn sie einen Tag lang mit etwas Formaldehyd in Berührung bleiben (1 g Rohferment, 10 g Wasser und 5 ccm einer 15procentigen Formaldehydlösung). Andere Fermente, *Emulsin*, *Papayotin*, *Trypsin*, geben bald, wie manche andere Eiweiſsstoffe, Niederschläge mit Formaldehyd, welche in Alkalien und Säuren sehr schwer löslich sind.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 101.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

J. A. Palmer[1]) wiederholte den schon von H. Hagen[2]) und J. Klein[3]) gemachten Vorschlag, *Ammoniumthiocarbonat als Ersatz für Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium* in der Analyse anzuwenden.

Für denselben Zweck empfahl G. Vortmann[4]) das *Natriumpyrophosphat*, welches sich in Verbindung mit *Essigsäure* und *weinsaurem Natrium* zur *Bestimmung und Trennung der Metalle* benutzen läfst.

C. W. Phillips[5]) hat eine neue, auf der *Capillarattraction* beruhende *Methode der chemischen Analyse* erfunden. Vier Stücke besten Filtrirpapiers werden je in eine zehnprocentige Lösung von *Ferrocyankalium*, *neutralem Kaliumchromat*, *Bromkalium*, *Natriumthiosulfat* getaucht und an der Luft vollständig getrocknet. Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit erzeugt auf diesen Papieren charakteristische Färbungen, häufig umgeben von anders gefärbten Ringen. Phillips hat diese Reactionen tabellarisch zusammengestellt.

A. F. Reid[6]) machte Studien über eine *Tropfanalyse*. Er beobachtete, dafs ein und dieselbe Pipette mit *Wasser* gefüllt in 139, mit *Alkohol* von derselben Temperatur (12⁰) in 387 Tropfen

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 196 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 1890. — [3]) JB. f. 1887, 2393. — [4]) Ber. 1888, 1103. — [5]) Chem. News 58, 285. — [6]) Daselbst, 57, 39.

ausflofs und glaubt dies zur *Bestimmung des Alkohols in Gemischen mit Wasser* anwenden zu können.

Ueber *Colorimetrie* schrieb P. E. Alessandri[1]) einen längeren Aufsatz. Er benutzt die Färbungen, welche *Jodkalium* mit Chlorwasser und Chloroform, *Morphin* und seine Salze mit Jodsäure und Chloroform, *Chinin* und seine Salze mit Chlorwasser und Ammoniak geben, zur quantitativen Bestimmung des *Jodkaliums*, zum gerichtlichen Nachweis des *Morphins*, zur Werthbestimmung des *Opiums* und der *Chinarinden* (*Chinometrie*). Allgemein nennt Er die directe quantitative Analyse zur Bestimmung des Handels- und Heilwerthes der Arzneimittel *Pharmakotimie*, die technische Analyse zur Feststellung des Handelswerthes von Waaren *Merkotimie*.

Ueber die *Veraschung schwer verbrennbarer Substanzen* schrieben H. Kronberg[2]), E. v. Lippmann[3]), L. Reese[4]) und F. A. Flückiger[5]). Wesentlich Neues enthalten die Mittheilungen nicht.

Um eine einfachere *Berechnung der Analysen* zu erreichen, machte E. A. Uchling[6]) den Vorschlag, von der zu untersuchenden Substanz immer so viel in Arbeit zu nehmen, als der zu wägende Niederschlag Procente der gesuchten Verbindung enthält. Wägt man z. B. zur Bestimung des Schwefels in einem Körper sich 13,73 g des letzteren ab, so drückt das gefundene Gewicht von Baryumsulfat direct den Procentgehalt des Körpers an Schwefel aus.

F. Wald[7]) empfahl eine *graphische Berechnung chemischer Analysen*. Die Grundlage bilden ähnliche Dreiecke und mufs wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

M. A. v. Reis[8]) machte Vorschläge zur Einführung von *einheitlichen*, *analytischen Methoden für Eisenhüttenlaboratorien*. Die Bedenken, welche A. Ledebur[9]) hiergegen vorbrachte, hält Er[10]) nicht für zutreffend.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1040 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 302. — [3]) Ebendaselbst, vgl. JB. f. 1885, 1978. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 133. — [5]) Daselbst, S. 637. — [6]) Daselbst, S. 481. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1587 (Ausz.). — [8]) Daselbst, S. 419. — [9]) Daselbst, S. 497. — [10]) Daselbst, S. 498.

Die Association of Official Agricultural Chemists [1]) in Nordamerika vereinbarte Methoden zur Analyse von *Handelsdüngern*, *Viehfutter*, *Butter*, *Milch*, *Zucker* und *vergohrenen Flüssigkeiten*.

Ein Ungenannter [2]) fand, dafs *Thierkohle* aus Flüssigkeiten *Metallsalze* aufnimmt und warnt daher davor, bei der gerichtlichen Prüfung auf *Blei* und andere *Metallgifte* die Flüssigkeit mit Thierkohle zu entfärben.

Nach H. N. Warren [3]) löst *weinsaures Kali-Natron* die *Hydroxyde* von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und anderen Metallen, ferner beim Kochen sogar die von Baryum, Strontium und Calcium.

T. B. Osborne [4]) gab einige Winke zur raschen *Filtration*, z. B. von *Rohfaser* und von *Chlorsilber* bei Gegenwart organischer Substanzen.

L. L. de Koninck [5]) schlug zur *Vermeidung gewogener Filter und Verhinderung der Reduction durch Filtrirpapier* eine Methode vor, wie sie ähnlich Fresenius [6]) schon früher angegeben hatte.

Derselbe [7]) stellt *Chlorgas für Analysen* dar, indem Er gasförmige Salzsäure von unten nach oben durch eine in einem Trockencylinder befindliche Schicht von *Pyrolusit* streichen läfst.

Zur Darstellung von reinem *Schwefelwasserstoff für Analysen* benutzt Cl. Winkler [8]) statt Schwefeleisen *Schwefelbaryum*, das durch Glühen von Schwerspath mit Steinkohlenpulver und Kochsalz gewonnen wird.

Auf Grund eingehender Versuche verwarf D. Lindo [9]) den Vorschlag von Lepage [10]), statt *Schwefelwasserstoffwasser* mit Schwefelwasserstoff gesättigtes *Glycerin* anzuwenden.

Ch. Tomlinson [11]) beansprucht die Priorität für den Vorschlag, das *Stofsen kochender Flüssigkeiten* durch Einbringen poröser Körper zu verhindern.

---

[1]) U. St. Dep. of Agr., Div. of Chem. Bull. N. 19, vgl. auch Chem. News 57, 17, 64, 77, 83, 98. — [2]) Chem. Centr. 1888, 691 (Ausz.). — [3]) Chem. News 57, 223. — [4]) Daselbst 58, 90. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 427. — [6]) Vgl. Fresenius quant. Anal., 6. Aufl. I., S. 218. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 507. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 26. — [9]) Chem. News 58, 173. — [10]) In den JB. nicht übergegangen. — [11]) Chem. News 57, 244; 58, 235.

C. Reinhardt[1]) warnt vor Anwendung von *denaturirtem Spiritus als Brennstoff für Laboratorien.* Besonders Platintiegel werden dadurch bald zerstört.

Derselbe[2]) empfiehlt *Salicylsäure* zur Haltbarmachung wässeriger Lösungen von *Wein-* und *Citronensäure.*

Auch H. Bornträger[3]) verwendet *Salicylsäure* zur Haltbarmachung von *Titerflüssigkeiten.*

Nach G. Gastine[4]) erhält man eine haltbare *Stärkelösung*[5]), wenn man 5 g Kartoffelstärkemehl und 0,01 g rothes *Quecksilberoxyd* mit Wasser zu einem klaren Brei anrührt, letzteren in 1 Liter kochendes Wasser giefst und absitzen läfst.

H. Morgan[6]) fand, dafs sich der Titer einer *Zinnchlorürlösung* sehr wenig ändert, wenn dieselbe durch *Leuchtgas* abgeschlossen wird.

Ein Anonymus[7]) besprach das *Verhalten verschiedener Indicatoren bei der Mafsanalyse* und stellte schliefslich folgende Bedingungen für deren Anwendbarkeit fest:

In allen Fällen anwendbar	bei Carbonaten in der Hitze; bei Aetzkalk kalt oder warm		*Lackmustinctur.*
Nicht in allen Fällen anwendbar	nur in kalter Flüssigkeit	bei Abwesenheit von Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Nitriten	*Methylorange.*
	in warmer oder kalter Flüssigkeit	nur bei Abwesenheit von Ammoniak	*Phenolphtaleïn* bei Abwesenheit organischer Säuren; *Rosolsäure.*
		nur bei Abwesenheit von Essigsäure und Metallsalzen	*Cochenilletinctur.*

In der chemischen Fabrik Helfenberg[8]) wird, besonders zu Tüpfelanalysen, statt des gewöhnlichen *Lackmuspapiers* mit Lackmuslösung getränktes *Postpapier*, das viel empfindlicher sein soll, angewendet.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 634. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 641. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 50, 172. — [5]) Vgl. C. Reinhardt, JB. f. 1886, 1896. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 394. — [7]) Chem. Centr. 1888, 195 (Ausz.). — [8]) Helfenb. Ann. 1888, 12.

Daselbst[1]) wird mit Vortheil *Blauholztinctur* als *Indicator* für Säuren und Basen benutzt.

S. J. Hinsdale[2]) empfahl ein neues *Reagenspapier*, das *Salzsäure* noch in einer Verdünnung von 1 : 150000 anzeigen soll. Man bereitet es, indem man bestes weifses, unplanirtes Filtrirpapier zuerst mit *Curcumalösung*, dann mit *Kalkwasser* behandelt. Es sieht dunkelorange aus und wird durch Säuren gelb.

E. Pflüger[3]) gab eine Vorschrift zur *Sicherstellung des Ausgangstiters* dem Umstand gegenüber, dafs das Glas an wässerige Lösungen beim Kochen Alkali abgiebt.

J. Kjeldahl[4]) schlug die *jodometrische Titrirung der Säuren* bei der *Ammoniakbestimmung* vor. Nach Beendigung der Destillation wird die zu titrirende Säure (SO_4H_2 ca. $^1/_7$ normal) auf 100 ccm gebracht, mit 10 ccm einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung, etwas Stärkelösung und 2 ccm einer vierprocentigen Lösung von Kaliumjodat versetzt und mit einer $^1/_4$-normalen Natriumhyposulfitlösung titrirt.

Diesem Vorschlage schlofs sich E. Pflüger[5]) an, machte aber auf verschiedene Fehlerquellen aufmerksam. Die Anwendung von *Stärkelösung* als Indicator vermeidet Er, indem Er fand, dafs das Auge für den grünen Farbenton von gelöstem Jod sehr empfindlich ist.

F. Fuchs[6]) theilte eine allgemeine Methode zur quantitativen *Bestimmung der Basicität von Säuren* mit, welche darauf beruht, dafs der *Schwefelwasserstoff*, welchen eine gewogene Menge der Säure aus einer ganz kohlensäurefreien, mit *Schwefelwasserstoff* gesättigten, verdünnten Alkalilauge frei macht, entweder mit Jod titrirt oder gemessen wird. Da hierbei nur der Wasserstoff der *Carbonyl*gruppe durch Metall ersetzt wird, so ist die Methode auch für Säuren brauchbar, welche aufser jener noch Hydroxyl-, Phenolgruppen etc. enthalten.

---

[1]) Helfenb. Ann. 1888, 13. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1132 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1397 (Ausz.). — [4]) Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 193; Chem. Centr. 1888, 1293 (Ausz.) — [5]) Chem. Centr. 1888, 1589 (Ausz.). [6]) Monatsh. Chem. 9, 1132.

H. G. Linossier[1]) gab eine neue Methode zur *Trennung und Bestimmung der Säuren* an. Dieselbe ist anwendbar für alle Säuren, welche mit Metallen, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, Niederschläge geben. Zur Bestimmung der *Schwefelsäure* z. B. in einem Säuregemisch wird die Lösung mit 1 bis 2 Voluminen Alkohol und dann mit einem geringen Ueberschufs von Bleiacetat versetzt. Das ausgeschiedene Bleisulfat mufs abfiltrirt, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies ist die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure mit $^1/_{10}$-Normallauge zu titriren. Als Indicator dient *Orange Poirrier*, auf welches Schwefelwasserstoff nicht einwirkt. — R. Engel[2]) erklärte, dafs Er dieses Verfahren schon vor mehreren Jahren beschrieben[3]) und seither angewendet habe.

C. v. Than[4]) machte Versuche über die Anwendbarkeit von *Stickoxyd* statt Sauerstoff zur *Verbrennung von Gasen*. Weiterhin sprach sich Derselbe[5]) für eine erweiterte Anwendung der *gasometrischen Methoden* aus und empfahl ein von Ihm ausgearbeitetes Verfahren zur annähernden *Bestimmung des Molekulargewichtes flüchtiger, organischer Verbindungen*.

H. Drehschmidt[6]) erreicht bei der *Gasanalyse* eine *explosionsfreie Verbrennung* von *Wasserstoff*, *Kohlenoxyd*, *Methan* etc. dadurch, dafs Er die Gase, mit überschüssigem Sauerstoff gemischt, wiederholt durch eine *Platin*röhre leitet, welche durch einen *Palladium*draht nahezu ausgefüllt ist und durch Bunsenbrenner erhitzt wird.

Nach M. Loeb[7]) ist das von Jacquemin[8]) in der *Gasanalyse* zur Absorption von *Cyan* vorgeschlagene *Anilin* hierzu nicht geeignet, indem es auch *Kohlensäure* und *Kohlenoxyd* löst, welche ihrerseits wieder Cyan aus dem Anilin vertreiben.

P. Behrend und H. Kast[9]) fanden, dafs die von H. Bunte[10]) angegebene Methode auch bei der *Titration sehr geringer Gas-*

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 46. — [2]) Daselbst, S. 197. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 1897. — [4]) Math. nat. Berichte aus Ungarn, II., Mai 1884. — [5]) Daselbst, Juni 1885. — [6]) Ber. 1888, 3242. — [7]) Chem. Soc. J. 53, 812. — [8]) JB. f. 1885, 1950. — [9]) Dingl. pol. J. 270, 423. — [10]) JB. f. 1878, 1041, 1096.

mengen noch genügend genaue Resultate giebt, was Sie bei der Bestimmung von *Schwefelwasserstoff* und *Ozon* erprobten.

W. N. Shaw[1]) kritisirte die verschiedenen *hygrometrischen Methoden* zur Bestimmung der *Tension des Wasserdampfes* in der Luft.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

E. J. Millard[2]) besprach in einem Vortrage die gebräuchlichen Methoden der *Wasseranalyse* und die Art ihrer Ausführung.

Auch A. H. Allen[3]) hielt einen Vortrag über den gegenwärtigen Stand der *technischen Wasseruntersuchung*, in welchem Er hauptsächlich Seine Ansichten über die Combination der Basen und Säuren, mit besonderer Berücksichtigung der englischen Wässer, klar legte. Der *Härtebestimmung* legt Er wenig Werth bei.

Der „Verein schweizerischer analytischer Chemiker"[4]) empfahl bestimmte *Methoden zur Untersuchung von Trinkwasser* und stellte *Normen zur Beurtheilung* desselben auf. Wenn die chemischen Resultate nicht mit einem reinen Wasser der gleichen Oertlichkeit verglichen werden können, soll man sich an folgende *Grenzzahlen* für das Liter halten: 500 mg feste Bestandtheile, 30 mg Permanganat (Oxydirbarkeit), Spur Ammoniak, 0,5 mg albuminoïdes Ammoniak, keine Salpetrigsäure, 20 mg Salpetersäure, 20 mg Chloride, Sulfate je nach Oertlichkeit und Gebirgsformation. Hauptgewicht ist zu legen auf *Oxydirbarkeit*, auf den Gehalt an *Ammoniak*, *Nitriten* und *Chloriden*.

Auch H. Fleck[5]) lieferte Materialien zu einer *einheitlichen Beurtheilung der Trinkwässer*. Von den obigen Normen weicht Er in einigen Punkten ab.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 333. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 916, 993. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 795. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 668 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1888, 1625 (Ausz.).

Aus der umfangreichen Arbeit von E. Reichardt[1]) über *Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser* seien folgende Sätze hervorgehoben: Das Aufstellen von Grenzzahlen für die einzelnen Bestimmungen ist von wenig Belang, es mufs stets auf den Ursprung der Quelle, auf die Gebirgsformation Rücksicht genommen werden. In einer zu Tage tretenden Quelle kommen Ammoniak und salpetrige Säure nicht vor. Die Bestimmung von *Härtegraden* ist ungenau und daher zu vermeiden. Bei der *bacteriologischen Prüfung* ist das Zählen der Colonien überflüssig. Auch der günstigste Ausfall der bacteriologischen Prüfung beweist nichts, so lange die Möglichkeit einer secundären Verunreinigung des Brunnens jederzeit gegeben ist.

Ueber *mikrographische Wasseranalyse* veröffentlichte Miquel[2]) eine Reihe von Abhandlungen. Geprüft wurde auf mineralische Partikelchen, organischen Dentritus, leblose Zellen pflanzlichen und thierischen Ursprungs, Algen, Schimmelpilze, Bacterien und Infusorien. Statt des „*Gelatineplattenverfahrens*" von R. Koch[3]), das zu niedrige Resultate giebt, wendet Miquel die sogenannte „*fractionirte Methode in Bouillon*" an. Durch Analysen eines *Cloakenwassers* vor und nach der Drainage zeigte Er, dafs der *Boden* ungemein rasch das Wasser von *Bacterien* reinigt.

G. Bischof[4]) will bei der *bacteriologischen Wasserprüfung* nach Koch[3]) die Entwickelungszeit der Culturen ausgedehnt wissen, wodurch die Verläfslichkeit der Resultate erhöht wird.

G. Marpmann[5]) beschrieb eine neue Methode der *mikroskopischen Wasseruntersuchung* mit specieller Berücksichtigung der *Typhus-*, *Milzbrand-* und *Cholerabacillen.*

Eine Vorschrift zur Analyse von *Brauwasser* mit Rücksicht auf *Mikroorganismen* gab E. C. Hansen[6]).

Bei der *Härtebestimmung des Wassers* schlug E. v. Cochenhausen[7]) zur Titerstellung der Seifenlösung eine *Gypslösung* vor, welche 12 deutsche Härtegrade hat, also im Liter 0,12 g $CaSO_4$ enthält.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 1049; vgl. auch JB. f. 1887, 2415. — [2]) Chem. Centr. 1888, 556, 642, 729, 863, 910, 1037, 1393 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1883, 1526. — [4]) Chem. News 57, 15. — [5]) Arch. Pharm. [3] 26, 682. — [6]) Chem. Centr. 1888, 221 (Ausz.). — [7]) J. pr. Chem. [2] 37, 413.

H. N. Draper[1]) betonte wiederholt den grofsen Einflufs der *Kohlensäure* auf die *Härtebestimmung des Wassers*, wogegen Ihm bedeutet wurde, dafs vor der Härtebestimmung die Kohlensäure sorgfältig entfernt werden müsse.

L. L. de Koninck[2]) brachte die von Faifst und Knaufs[3]) angegebene Tabelle für die *Härtebestimmung des Wassers* in eine bequemere Form.

Zur raschen Ermittelung der zur *Reinigung von Kesselspeisewässern*[4]) nöthigen *Kalk-* und *Soda*mengen titrirt O. Binder[5]) das Wasser direct mit Kalkwasser und Sodalösung. Ganz analog verfährt L. Vignon[6]), während Fr. Herles[7]) mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure und mit Seifenlösung titrirt.

Um im *Brunnenwasser Gaswasser* oder *Laugen versenkter Reinigungsmassen* nachzuweisen, sind nach F. Elsner[8]) hauptsächlich die festen Bestandtheile, das *Ammoniak* und die *Rhodanverbindungen* quantitativ zu bestimmen. Das *Ammoniak* bestimmt Er durch Destillation von 150 bis 200 ccm Wasser mit Kalkmilch und Titriren des Destillates mit Oxalsäure. Die Bestimmung der *Rhodanverbindungen* geschieht entweder nach Diehl[9]) oder durch Titriren mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oder approximativ calorimetrisch mit Eisenchlorid.

Nach P. Griefs[10]) eignet sich eine einprocentige, stets frisch zu bereitende Lösung der *p-Diazobenzolschwefelsäure* sehr gut zum Nachweis von *organischen Substanzen im Wasser.* Wenn auch nur Spuren von animalischen Auswurfstoffen, thierischen oder pflanzlichen Verwesungsproducten vorhanden sind, entsteht mit einigen Tropfen der obigen Lösung eine gelbe Färbung. Die Flüssigkeit kann ähnlich wie das Nefsler'sche Reagens auch zur annähernden quantitativen Bestimmung verwendet werden, ist aber zum Nachweis zuckerhaltiger Körper im Wasser nicht geeignet.

---

1) Pharm. J. Trans. [3] 19, 160. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 569. — 3) In den JB. nicht übergegangen. — 4) Vgl. W. Lee Brown, JB. f. 1886, 1905. — 5) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 176. — 6) Bull. soc. chim. [2] 50, 589. — 7) Chem. Centr. 1888, 1189. — 8) Daselbst, S. 299; vgl. auch Lott, JB. f. 1887, 2393. — 9) JB. f. 1883, 1532. — 10) Ber. 1888, 1830.

Zur schnellen Bestimmung des *im Wasser gelösten Sauerstoffs* versetzt Blarey[1]) das letztere unter Luftabschlufs mit Natronlauge und einem gemessenen Volum Eisenoxydulammoniumsulfat-Lösung, fügt Schwefelsäure hinzu, bis sich das ausgeschiedene Eisenoxyd gelöst hat und titrirt mit Chamäleon.

L. W. Winkler[2]) zeigte in einer längeren Abhandlung, dafs die seither angewandten Methoden zur Bestimmung des *im Wasser gelösten Sauerstoffs*[3]) zum Theil für die Praxis ungeeignet, zum Theil ungenau sind. Die von Ihm vorgeschlagene Methode beruht darauf, dafs man durch den in einer gewogenen Menge des Wassers gelösten Sauerstoff einen Theil von überschüssig zugesetztem *Manganohydroxyd* zu Manganihydroxyd oxydirt, dann mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod, dessen Menge dem gelösten Sauerstoff äquivalent ist, mit Thiosulfat titrirt.

M. Miller[4]) modificirte die Nefsler'sche[5]) Methode zur *Ammoniakbestimmung im Wasser*. Im Gegensatz zu Letzterem fand Er, dafs die Anwesenheit gröfserer Mengen von Alkali nicht schädlich, sondern sogar vortheilhaft ist, indem dadurch die störende *Kohlensäure* sicher gebunden wird. Als Vergleichsscala benutzt Er eine Reihe gefärbter Gläser, die einer ganz bestimmten Menge Ammoniak entsprechen.

Ein Verfahren zur Bestimmung des *Broms im Seewasser* wurde von F. Gutzkow[6]) mitgetheilt. Das Brom wird durch Kupfervitriol und Schwefelsäure in Kupferbromür übergeführt und dieses mit unterchlorigsaurem Natron titrirt.

G. Venturoli[7]) gab eine *Classification der Gewässer* und eine Besprechung der verschiedenen Methoden zur *Analyse von Trinkwasser*. Aufser schon Bekanntem theilte Er zwei neue Reactionen auf *Nitrite* mit. Versetzt man ein nitrithaltiges Wasser mit Schwefel, Cyankalium und Salzsäure, so entsteht eine blutrothe Färbung. Wird ferner ein Tropfen eines eingedampften,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1132 (Ausz.). — [2]) Ber. 1888, 2843. — [3]) Vgl. Williams und Ramsey, JB. f. 1886, 1906. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 245. — [5]) JB. f. 1856, 408; f. 1868, 868; vgl. auch Hehner, JB. f. 1876, 978. — [6]) Chem. News 58, 190. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1628 (Ausz.).

nitrithaltigen Wassers mit einem Tropfen verdünnter Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure auf ein blankes Silberblech gebracht, so entsteht ein schwarzer Fleck von Silberoxyd. Mittelst der ersten Reaction soll noch 0,01, mit der zweiten sogar 0,0001 Proc. Kaliumnitrit nachgewiesen werden können.

Zur *Schätzung der Nitrate in natürlichen Wässern* empfahl S. C. Hooker[1]) die grüne Färbung, welche erstere mit concentrirter, *carbazol*haltiger Schwefelsäure geben. Er glaubt, dafs das Carbazol auch durch *Diphenylamin* und andere Körper ersetzt werden könne. — Hierzu bemerkte L. Spiegel[2]), dafs Er schon 1886[3]) das *Diphenylamin* für diesen Zweck vorgeschlagen habe und dafs Seine Methode mehrfach angewandt werde.

F. A. Gooch und J. E. Whitfield[4]) analysirten eine grofse Zahl von *Wässern aus dem Yellowstone National Park*. Sie beschrieben eingehend die angewandten Methoden, z. B. auch zur Bestimmung von *BaO*, *SrO*, TiO_2, *Cs*, *Rb*, *Tl*, *As*, *Sb*, *Sn*, *Cu*, *Pb*. Erwähnenswerth ist noch der aufserordentlich hohe Kieselsäuregehalt der sämmtlichen Wässer.

Zur Bestimmung des *verfügbaren Sauerstoffs in Superoxyden* zersetzen L. L. de Koninck und Ad. Lecrenier[5]) die letzteren mittelst gasförmiger Salzsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure, fangen das ausgetriebene Chlor in einem geeigneten Absorptionsapparat auf und titriren wie bekannt.

Zur raschen *Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd*[6]) verfährt man nach Contamine[7]) folgendermafsen: Einige Cubikcentimeter der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit werden in eine oben geschlossene Mafsröhre gebracht. Nach dem Ablesen werden einige in Seidenpapier gewickelte Krystalle von übermangansaurem Kali hinein gebracht, die Röhre mit dem Finger verschlossen, tüchtig durchgeschüttelt und wird nach dem Untertauchen wieder abgelesen. Die Differenz ergiebt den disponiblen Sauerstoff, von dem

---

1) Ber. 1888, 3302. — 2) Daselbst, S. 3568. — 3) Vgl. JB. f. 1887, 2404. — 4) U. St. Geol. Survey 1888, Heft 47. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 352. — 6) Vgl. JB. f. 1865, 125; f. 1867, 248; f. 1868, 146; f. 1872, 166; f. 1873, 900; f. 1885, 2005, 2052; f. 1887, 2395. — 7) Dingl. pol. J. 267, 238 (Ausz.); Chem. Centr. 1888, 422 (Ausz.).

1 Mol. auch 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd entspricht und von dem 1 g käufliches Wasserstoffsuperoxyd durchschnittlich 10 bis 12 ccm liefert.

C. T. Kingzett[1]) bestimmt das *Wasserstoffsuperoxyd* durch Behandeln mit Jodkalium und Schwefelsäure, sowie Titriren des freigemachten Jods, wie dies schon Thoms[2]) empfohlen hat.

G. Errera[3]) gab zur *Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Cyan* eine indirecte Methode an, welche darauf beruht, dafs, falls die Silbersalze vorher nicht zu stark geglüht wurden, Chlor und Bromsilber beim Eindampfen mit Jodwasserstoff vollständig in Jodsilber übergehen, ebenso Chlorsilber beim Eindampfen mit Bromwasserstoff in Bromsilber. Letzteres wird beim Eindampfen mit Chlorwasserstoff, ebenso Jodsilber beim Eindampfen mit Chlor- oder Bromwasserstoff nicht merklich verändert, während Cyansilber schon in der Kälte durch Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff vollständig zersetzt wird. Die Gewichtsveränderungen beim Eindampfen eines Gemisches der Silbersalze mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff gestatten demnach, die vorhanden gewesenen Mengen Cyan, Chlor, Brom und Jod zu berechnen.

G. Linossier und M. Lignon[4]) theilten eine Methode zur *Bestimmung des Chlors* mit, welche sich namentlich für *Harne* eignen soll. Dieselbe ist eine Anwendung des von Linossier[5]) vorgeschlagenen allgemeinen Verfahrens zur Bestimmung der Säuren. Die Flüssigkeit wird mit Silber- oder besser mit Quecksilbernitrat gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt und im Filtrat die Salzsäure titrirt.

Zur *mafsanalytischen Bestimmung des Broms in Gemischen* destillirt J. T. White[6]) die Lösung der Haloïdsalze mit übermangansaurem Kali und Aluminiumsulfatlösung im Kohlensäurestrom, fängt das übergehende Brom in Jodkaliumlösung auf und titrirt das frei gemachte Jod.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 688. — [2]) JB. f. 1887, 2395. — [3]) Gazz. chim. ital. 18, 244. — [4]) Bull. soc. chim. 50, 354. — [5]) Dieser JB., S. 2521. — [6]) Chem. News 57, 187.

Nach Demselben[1]) kann zur *mafsanalytischen Bestimmung des Chlors* ein analoges Verfahren angewendet werden, bei welchem nur die Aluminiumsulfatlösung durch Schwefelsäure ersetzt wird. Auch zur *Trennung von Chlor*, *Brom und Jod* können die beiden Methoden benutzt werden, indem aus dem Gemisch zunächst das Jod durch Eisenchlorid, Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd abzuscheiden ist.

Ad. Jolles[2]) gab eine Vorschrift zur Bestimmung des *Chlors in Pflanzenaschen.*

D. Vitali[3]) theilte verschiedene Thatsachen mit, welche beim *toxicologischen Nachweis von Brom und Jod* zu berücksichtigen sind. Als eine sehr empfindliche *Reaction auf Brom* führt Er folgende an: Die verdünnte Lösung wird mit wenig Schwefelsäure und Kupfervitriol eingedampft. In Folge Bildung von Kupferbromür tritt eine starke, violett-lichtbraune Färbung und Trübung auf, welche beim Verdünnen wieder verschwindet.

W. Stortenbecker[4]) bestimmt das *Jod* in seinen Verbindungen, speciell in *Chlorjodverbindungen*, indem Er dieselben mit überschüssigem Jodkalium behandelt und das in Freiheit gesetzte Jod titrit: $JCl_x + x\,KJ = x\,KCl + (1 + x)\,J$. Bei gröfserem Werth von x wird die Methode ungenau und zieht Er in diesem Falle Destillation mit Eisenvitriol vor: $2x\,FeSO_4 + x\,H_2SO_4 + 2\,JCl_x = x\,Fe_2(SO_4)_3 + J_2 + 2x\,HCl$. Letzteres Verfahren läfst sich auch zur *Bestimmung von Jodsäure* anwenden: $2\,HJO_3 + 10\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 = J_2 + 6\,H_2O + 5\,Fe_2(SO_4)_3$.

Zur Bestimmung von *Jod neben Chlor und Brom* versetzt N. Mc Culloch[5]) die Lösung mit concentrirter Salzsäure nebst etwas *Chloroform* und titrirt dann mit Chamäleonlösung, bis das zunächst durch Jod violett gefärbte Chloroform vollständig entfärbt ist. Es bilden sich dabei Chlorjod resp. Bromjod, welche sich beide in Chloroform farblos lösen: $10\,HJ + 2\,K_2Mn_2O_8 + 22\,HCl = 4\,KCl + 4\,MnCl_2 + 16\,H_2O + 10\,JCl$.

---

[1]) Chem. News 58, 229. — [2]) Chem. Centr. 1888, 863 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 810 (Ausz.). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 141. — [5]) Chem. News 57, 135.

H. Lasne[1]) modificirte das von Fresenius[2]) angegebene Verfahren zur *Bestimmung des Fluors*, namentlich in Rücksicht auf natürliche *Phosphate*.

Ein Verfahren zur Analyse von Gemengen von *Chlor-*, *Cyan-*, *Rhodan-*, *Ferricyan- und Ferrocyansilber* gab J. Teifsier[3]) an.

Um *Chlorate* genau zu bestimmen, reducirt man dieselben nach C. H. Bothamley und G. R. Thompson[4]) mittelst des *Zink-Kupfer-Elementes* (dargestellt durch Behandeln von granulirtem Zink mit Kupfervitriollösung) und titrirt das gebildete Chlor mit Silbernitrat.

Zur Bestimmung des *Schwefels im Eisen* und in den durch Salzsäure sowie Schwefelsäure zersetzbaren *Schwefelmetallen* leitet L. L. de Koninck[5]) den entwickelten Schwefelwasserstoff in eine mit Salmiak versetzte Lösung von Quecksilbercyanid, oxydirt das ausgeschiedene, gut filtrirbare Quecksilbersulfid durch Brom und bestimmt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — V. Gröndahl[6]) oxydirt den *Schwefelwasserstoff* durch Einleiten in eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung, wie dies schon Classen und Bauer[7]) empfohlen haben. — J. O. Arnold und H. J. Hardy[8]) leiten den Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bleiacetat und bestimmen den *Schwefel* entweder colorimetrisch oder vertheilen die Absorptionsflüssigkeit in eine Reihe von Gefäfschen, von denen jedes bei vollständiger Fällung 0,01 g Schwefel anzeigt.

Nach C. Meineke[9]) erhält man jedoch beim Zersetzen von *Eisen und Stahl* mit Salz- oder Schwefelsäure nie die Gesammtmenge des *Schwefels* als Schwefelwasserstoff und empfiehlt Er daher wiederholt eine schon früher von Ihm angegebene Methode, bei welcher der Schwefel durch *Kupferchlorür* aus dem Eisen abgeschieden und nachher mit Salpetersäure oxydirt wird: $FeS + CuCl_2 = FeCl_2 + CuS$; $CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S$.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 167. — [2]) Vgl. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., I, S. 431; vgl. auch Oettel, sowie Bein, JB. f. 1886, 1907. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 50, 104. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 159. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 311. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1398 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1883, 1528. — [8]) Chem. News 58, 41, 70. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 376.

Auch J. J. Morgan[1]) kam nach Prüfung sämmtlicher Methoden der *Schwefel*bestimmung im *Eisen und Stahl* zu dem Resultate, dafs die Oxydation des Schwefels und die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum zwar etwas zeitraubend, aber wegen der gröfseren Genauigkeit allen anderen Methoden vorzuziehen sei.

Dagegen behauptet B. W. Winder[2]), dafs bei einiger Uebung nach dem Verfahren von Arnold und Hardy (s. S. 2529) stets gute und übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Eine Vorschrift zur *Bestimmung des Schwefels in gebrannten Pyriten* [3]) gab J. Watson[4]). Zur Ermittelung des Gesammtschwefels wird mit Natriumdicarbonat von bekanntem Gehalt geglüht, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das überschüssige Natron titrirt. Um den als Schwefelsäure vorhandenen Schwefel zu ermitteln, wird mit titrirter Sodalösung ausgekocht, deren Ueberschufs man im Filtrat ebenfalls titrirt. Der Schwefel der Sulfide ergiebt sich aus der Differenz.

L. Blum[5]) prüfte die verschiedenen Methoden zur *Schwefelbestimmung in Coaks* [6]) und fand, dafs nur die Methode von Crossley[7]) (Schmelzen mit 16 Thln. Kochsalz, 8 Thln. Salpeter und 4 Thln. Soda) richtige Resultate giebt. Er nimmt an, dafs die zu niedrigen Resultate der nassen Methoden dadurch bedingt werden, dafs ein Theil des *Schwefels* nicht in Form von Sulfiden, sondern an Kohlenstoff gebunden in dem Coaks vorkommt und sich so der Oxydation entzieht.

A. H. Allen[8]) bestimmt den *Schwefel in Oelen*, indem Er 5 g der letzteren in schwefelfreiem, mit Ammoniumcarbonat gesättigtem Alkohol löst und diese Lösung in einer gewöhnlichen Spirituslampe verbrennt, welche vor und nach der Operation gewogen wird. Die Verbrennungsgase werden mittelst einer Luftpumpe durch zwei mit Glasperlen beschickte Liebig'sche Kühler

---

[1]) Chem. News 58, 63. — [2]) Daselbst, S. 95. — [3]) Vgl. G. Lunge, JB. f. 1880, 1154; f. 1882, 1396; f. 1885, 1905; f. 1887, 2398. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 305. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 445. — [6]) Vgl. A. J. Atkinson, JB. f. 1886, 1913. — [7]) JB. f. 1862, 571. — [8]) Chem. Centr. 1888, 557 (Ausz.).

gesaugt, in denen sich das gebildete Wasser, welches allen Schwefel als schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak enthält, niederschlägt. Es wird von Zeit zu Zeit abgelassen und schliefslich mit Bromwasser oxydirt, sowie mit Chlorbaryum gefällt.

Da bei der Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs in Wässern* durch Titriren mit Jodlösung die Temperatur eine Fehlerquelle bedingt, so hat Simair[1]) die sulfhydrometrischen Grade für destillirtes Wasser für die meisten Temperaturen zwischen 0 und 50° ermittelt, sowie in einer Tabelle zusammengestellt. Die betreffenden Zahlen müssen von den gefundenen abgezogen werden.

Zum *Nachweis geringer Mengen schwefliger Säure* empfahl A. Frank[2]) ein *Reagenspapier*, das mit einer Lösung von 2 g Weizenstärke, 100 g Wasser und 0,2 g Kaliumjodat getränkt ist. Freie schweflige Säure bringt Blaufärbung hervor, die durch überschüssige schweflige Säure wieder verschwindet.

D. Sidersky[3]) theilte eine Methode zur *volumetrischen Bestimmung der Sulfate* in Gegenwart anderer Salze mit. Die Schwefelsäure wird durch eine gemessene Menge Chlorbaryum gefällt und der Ueberschufs des letzteren mit Sodalösung zurücktitrirt; Indicator ist Phenolphtaleïn: $K_2SO_4 + 2\,BaCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,KCl + BaSO_4 + BaCO_3 + 2\,NaCl$.

Ganz dieselbe Methode gab auch A. Gawalowski[4]) an. Er setzt etwas Alkohol hinzu, um das Mitniederreifsen des Phenolphtaleïns zu verhindern.

Aehnlich ist auch ein von J. T. White[5]) vorgeschlagenes Verfahren zur *mafsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure*. Letztere wird aus alkalischer Lösung durch Chlorbaryum, der Ueberschufs des letzteren durch kohlensaures Ammon gefällt. Ein aliquoter Theil des Filtrats wird eingedampft, geglüht, in Wasser gelöst und darin das Chlor, dessen Menge der vorhandenen Schwefelsäure äquivalent ist, mit Silbernitrat titrirt.

Zum *Nachweis freier Schwefelsäure*, z. B. im *Alaun*[6]), kehrte

[1]) Chem. Centr. 1888, 1089 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 209. — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 1132. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 725. — [5]) Chem. News 57, 165. — [6]) Vgl. H. Hager, JB. f. 1886, 1930.

E. Egger[1]) die Mylius'sche[2]) Cholsäurereaction um. Auf Zusatz von einem Körnchen *Cholsäure* und zwei Tropfen *Furfurol*lösung entsteht bei Anwesenheit freier Schwefelsäure eine rothe Färbung.

Zur Bestimmung des *Selens in Meteoreisen* glüht H. N. Warren[3]) letztere im Sauerstoffstrom. Die Gase werden in einem System von Kugelröhren unter Wasser aufgefangen, wobei die Selensäure zu Selen reducirt wird. Warren theilt verschiedene Analysen von Meteoreisen mit.

A. Devarda[4]) besprach die verschiedenen Methoden *zur Stickstoffbestimmung in Düngern*. Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs empfahl Er die Jodlbauer'sche[5]) Modification der Kjeldahl'schen[6]) Methode, für *Chilisalpeter* das von Wolfbauer[7]) eingeführte Verfahren (Chlorbestimmung, wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure, nochmalige Chlorbestimmung). Durch Combination dieser Methoden mit der azotometrischen läſst sich in gemischten Düngemitteln der Gehalt an Salpeter-, Ammoniak- und organischem Stickstoff ermitteln.

Auch P. Zipperer[8]) schrieb über *Stickstoffbestimmung in Superphosphaten und Salpeter*. Für die Methode Schlösing-Grandeau[9]) schlug Er eine besondere Form des *Nitrometers*[10]) vor.

Bei einem von M. Zecchini und A. Vigna[11]) angegebenen Verfahren zur *Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in Düngern* werden 10 bis 20 g der letzteren mit verdünnter Salzsäure behandelt, auf 1 Liter gebracht, nach einer Stunde filtrirt und ein aliquoter Theil des Filtrats mit Magnesia und etwas Zinkstaub destillirt. Das Ammoniak wird in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

In einer ausführlichen Arbeit über *Luftuntersuchung* beschrieb

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 725. — [2]) JB. f. 1887, 2476. — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 1081; Chem. News 57, 16. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1509 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1886, 1914. — [6]) JB. f. 1883, 1585. — [7]) In den JB. nicht übergegangen. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1398 (Ausz.). — [9]) Vgl. JB. f. 1882, 1308. — [10]) JB. f. 1885, 419, 2004. — [11]) Stag. sperim. agrar. 15, 276.

J. Uffelmann [1]) Methoden zur Bestimmung der *Kohlensäure*, der *organischen Substanzen* [2]) und der *Mikroorganismen.* Als „verunreinigt" will Er eine Luft bezeichnet wissen, welche so viel oxydable Substanzen enthält, dafs auf 1 cbm Luft 12 und mehr Cubikcentimeter Sauerstoff verbraucht werden.

R. J. Petri [3]) theilte ausführlich ein Verfahren mit zum Nachweis und Bestimmung von *Mikroorganismen in der Luft.*

Auch P. F. Frankland [4]) gab Vorschriften für die *bacteriologische Luftuntersuchung.*

P. Lindner [5]) veröffentlichte die Resultate einiger *Luftuntersuchungen in Brauereien.*

Die Griefs'sche [6]) *Sulfanilsäure-Methode* zum *Nachweis von salpetriger Säure* wurde von D. Lindo [7]) modificirt.

Zur *Bestimmung der Nitrite* behandelt A. Vivier [8]) dieselben mit überschüssigem *Harnstoff* und Schwefelsäure: $2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = N_4 + CO_2 + (NH_4)_2CO_3$. Die Reaction wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben vorgenommen, der Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und gemessen.

Eine auf demselben Princip beruhende Methode wurde von P. F. Frankland [9]) mitgetheilt.

Auch T. C. Day [10]) brachte ein neues Verfahren *zur Bestimmung der Nitrite* für sich und *bei Gegenwart von Nitraten* und *Chloriden.* Die Flüssigkeit wird mit festem Salmiak gemischt und in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht, der entwickelte Stickstoff gemessen. Die Zersetzung geht nach der Gleichung $NO_2K + NH_4Cl = KCl + 2H_2O + N_2$ vor sich und rührt daher nur die Hälfte des Stickstoffs von der vorhandenen salpetrigen Säure her.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 657. — [2]) Vgl. A. Smith, JB. f. 1869, 920; Koch, JB. f. 1883, 1527; f. 1884, 369; Hesse, JB. f. 1884, 1534; Spring und Roland, JB. f. 1885, 408; Lenz, JB. f. 1885, 1943; Carnelley und Mackie, JB. f. 1886, 1951; J. H. Smith, JB. f. 1887, 2435. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 229. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 88. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1638 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1878, 1047. — [7]) Chem. News 58, 40. — [8]) Compt. rend. 106, 138. — [9]) Chem. Soc. J. 53, 364. — [10]) Daselbst, S. 422.

Eine Vorschrift für die *Bestimmung der salpetrigen Säure* und *Salpetersäure* durch Destillation mit Eisenchlorür [1]) und Salzsäure gab L. Weigert [2]). Die Anordnung des *Apparates* ist im Original durch eine Zeichnung verdeutlicht.

Nach D. Lindo [3]) geben *Nitrite*, *Nitrate* und *Chlorate* in wässeriger Lösung mit *Phenol*, *Orcinol*, *Thymol* oder *α-Naphtol* und concentrirter Schwefelsäure charakteristische Färbungen, die sich zu ihrem Nachweise verwenden lassen. Auch auf *Ferricyankalium*, *übermangansaures Kalium*, *saures chromsaures Kalium* und *Wasserstoffsuperoxyd* dehnte Er später diese Untersuchungen aus.

Derselbe [4]) schlug als Reagens auf *Nitrate* das *Resorcin* vor. 0,5 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen 15 procentiger Salzsäure, 1 ccm 10 procentiger wässeriger Lösung von *Resorcin* und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es tritt eine Purpurfärbung ein, welche in einer Verdünnung von 1 : 100 000 noch sichtbar ist.

E. Bréal [5]) benutzt zum *Nachweis von Salpetersäure in Wässern und Bodenarten* Streifen von salpetersäurefreiem Fliefspapier, die Er zum Theil in die zu untersuchende Substanz eintaucht. Die Nitrate steigen in dem Papier in die Höhe und häufen sich an dessen oberem Ende, welches abgeschnitten und nach einer der üblichen Methoden geprüft wird. $^1/_4$ mg im Liter soll sich auf diese Weise noch erkennen lassen.

Wie M. Gianti [6]) entdeckte, enthält die *Ackererde denitrificirende Mikroorganismen*, welche bei der *Salpetersäure*bestimmung Verluste verursachen, wenn nicht vorher sterilisirt wird.

H. Wilfahrt [7]) empfahl wiederholt die von Ihm [8]) früher angegebene Modification der Schlösing'schen [9]) Methode der *Salpetersäurebestimmung* und beschrieb einen besonders hierfür geeigneten *Apparat*.

---

[1]) Vgl. Greitherr, JB. f. 1887, 2403. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 612. — [3]) Chem. News 58, 1, 15, 28. — [4]) Daselbst, S. 176. — [5]) Biederm. Centr. 17, 351. — [6]) Stag. sperim. agrar. 15, 5. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 411. — [8]) JB. f. 1883, 1539. — [9]) JB. f. 1853. 654; f. 1854, 724; f. 1882, 1308; f. 1884, 1573 (Literatur).

A. Baumann[1]) arbeitete eine Tabelle aus, in der die einem gefundenen Volumen *Stickoxyd* entsprechende Menge *Salpetersäure* abgelesen werden kann.

Nach A. Bettendorf[2]) enthält die *glasige Phosphorsäure* häufig *Natriumphosphat*.

M. Ukena[3]) gab Anleitung zur Bestimmung des *Phosphors im Stahl*, speciell für die gleichzeitige Ausführung vieler Bestimmungen.

L. S. Clymer[4]) bestimmt den *Phosphor in Eisen und Stahl* ohne Molybdän nach Müller[5]).

Nach C. Meineke[6]) ist bei der *Phosphorbestimmung im Roheisen* eine energische Oxydation der salpetersauren Lösung nothwendig, um sämmtlichen Phosphor durch Molybdänlösung fällbar zu machen. Er bewirkt dieselbe durch Kochen mit *Chromsäure* und Schwefelsäure. Auch mit *Kaliumpermanganat* erhielt Er gute Resultate. Den Molybdänniederschlag führt Er durch gelindes Glühen in das *Phosphat* $P_2O_5 . Mo_{24}O_{68}$ über. Durch *Mangan* wird nach Seinen Erfahrungen die Molybdänfällung nicht beeinflufst.

Auch P. W. Shimer[7]) empfahl eine Oxydation der Nitratlösung mit Permanganat und beschrieb Sein Verfahren eingehend.

N. v. Lorenz[8]) berichtete über einen qualitativen Nachweis von *Phosphorsäure* mineralischen neben solcher *animalischen Ursprungs*. Derselbe beruht darauf, dafs phosphorsäurehaltige Mineralien stets *Fluorcalcium* enthalten, das in Knochen nur spurenweise vorkommt.

J. Clark[9]) empfahl, die *Phosphorsäurebestimmung* durch Fällen mit *Silbernitrat* zu bewerkstelligen. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und das Silber nach Volhardt[10]) titrirt. — Ganz denselben Vorschlag machte J. T. White[11]), nur titrirt Er in einem aliquoten Theil das überschüssige Silber.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 662. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 24. — [3]) Chem. Centr. 1888, 764 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 558. — [5]) Dieser JB., S. 2537; vgl. Glaser, JB. f. 1885, 1917. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 68; vgl. auch JB. f. 1885, 1913; f. 1886, 1919. — [7]) Chem. News 58, 165. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1093 (Ausz.). — [9]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 311. — [10]) JB. f. 1874, 998. — [11]) Chem. News 57, 165.

Versuche von H. Tzschucke[1]), die *Phosphorsäure* direct als *dreibasisch phosphorsauren Kalk* zu bestimmen, ergaben kein günstiges Resultat.

Um bei der *Phosphorsäurebestimmung* mit *Urannitrat* gewisse Unsicherheiten zu vermeiden, benutzt Ch. Malot[2]), wie dies schon A. Urdinski[3]) vorgeschlagen hat, *Cochenilletinctur* als *Indicator*. Die Titration wird in kochender, stark essigsaurer Lösung vorgenommen, die Endreaction ist durch eine grünblaue Färbung der Flüssigkeit bezeichnet.

G. Linossier[4]) wandte Seine[5]) allgemeine Methode auch zur *Bestimmung der Phosphorsäure* an. Zur Fällung der letzteren dient *Wismuthnitrat*.

Auch C. Schindler[6]) gab ein Verfahren zur *volumetrischen Phosphorsäurebestimmung* an. Um einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung zu erhalten, fällt Er mit einer citronensäurehaltigen Molybdänsäurelösung bei 50 bis 60°. Der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt und im Filtrat die Molybdänsäure nach der von Ihm[7]) angegebenen Methode mit Bleilösung titrirt.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Grete[8]) giebt eine Phosphorsäurelösung, welche gleichzeitig *Leim* enthält, mit Molybdänsäure einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung, der unter gewissen Bedingungen feinkörnig ist und sich rasch zu Boden setzt. Er glaubt darauf eine Methode zur titrimetrischen *Phosphorsäurebestimmung mittelst einer Molybdänsäure-Gelatinelösung* gründen zu können.

Ueber die Bestimmung der *Phosphorsäure in Düngemitteln* wurde eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht. C. Brunnemann[9]) schliefst die *Thomasschlacke* mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure auf und scheidet durch Eindampfen im Luftbade die Kieselsäure ab. Nur so bekommt man nach Seiner An-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 383. — [2]) Chem. Centr. 1888, 232 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2406. — [4]) Bull. soc. chim. 50, 353. — [5]) Dieser JB., S. 2521. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 142. — [7]) Dieser JB., S. 2555. — [8]) Ber. 1888, 2762. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 249; vgl. auch JB. f. 1885, 1918.

sicht auch den als *Phosphoret* in der Schlacke vorhandenen Phosphor vollständig in den Molybdänniederschlag. — Nach G. Kennepohl[1]) ist die Menge des als *Phosphoret* vorhandenen Phosphors sehr gering. Aufschliefsen mit Salzsäure ist genügend, die Kieselsäure braucht nicht abgeschieden zu werden. Die Phosphorsäure wird direct aus der salzsauren Lösung nach Zusatz von Ammoniumnitrat gefällt. Die schliefslich erhaltene phosphorsaure Ammonmagnesia erwies sich stets als rein. — Zu demselben Resultat kamen H. Tzschucke[2]) und E. Thilo[3]). Letzterer oxydirt die salzsaure Lösung von der Fällung und bestimmt die Phosphorsäure indirect, indem er den Molybdänniederschlag in titrirtem Ammon löst und den Ueberschufs des letzteren zurücktitrirt. — Nach C. Mohr[4]) dagegen beeinträchtigt die Salzsäure die vollständige Fällung der Phosphorsäure. Er empfiehlt Aufschliefsen mit zweiprocentiger Schwefelsäure, Ausfällen des Eisens mit Ferro- resp. Ferricyankalium und Titriren der Phosphorsäure mit Uranlösung. — Auch G. Loges[5]) wendet Schwefelsäure zum Aufschliefsen der Thomasschlacke an und zwar zuerst verdünnt, dann concentrirt. Eine Oxydation der Lösung vor dem Fällen mit Molybdänsäure hält Er dagegen für überflüssig. — A. Firby[6]) erklärte, dafs durch Nichtabscheiden der Kieselsäure die Resultate um 5 bis 6 Proc. zu hoch ausfallen können. — Von A. Buchan[7]) wurde dies bestritten, von Firby[8]) aber aufrecht erhalten. — J. H. Vogel[9]) fand die von Müller-Hildesheim auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung vorgeschlagene Methode zur *Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken ohne Molybdän*[10]) sehr brauchbar. Die von Ihm etwas modificirte Vorschrift ist folgende: 5 g der Thomasschlacke werden mit 40 g Wasser und 40 g Salzsäure (spec. Gewicht 1,2) im 500 ccm-Kolben zur Lösung gebracht. Von der zur Marke aufgefüllten, abfiltrirten, klaren Lösung werden 50 ccm mit 10 ccm 50procentiger Citronensäure versetzt, mit

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 250. — [2]) Chem. Centr. 1888, 864 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 251. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 252. — [6]) Chem. News 58, 172 (Corr.). — [7]) Daselbst, S. 195. — [8]) Daselbst, S. 206. — [9]) Chem. Centr. 1888, 346. — [10]) Vgl. Glaser, JB. f. 1885, 1917.

10procentigem Ammoniak annähernd neutralisirt und dann unter zwei Minuten währendem Umrühren tropfenweise mit 20 ccm Magnesiamixtur versetzt. Nun wird Ammoniak (10 bis 12 ccm) hinzugesetzt und noch eine Minute gerührt, worauf man schon nach zwei Stunden abfiltriren kann.

Auch A. Stutzer[1]) und F. Seyfert[2]) gaben Winke für die Ausführung der Müller'schen (s. oben) Methode, ebenso ein Anonymus[3]), der jedoch mit der Vogel'schen Modification meist etwas zu hohe Resultate erhielt. Er beschreibt genau ihren Gang für *Knochenmehle*, *Fleischmehle* und *Fischguano*.

M. A. v. Reis[4]) kritisirte eingehend diese verschiedenen Methoden der *Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken*. Für Massenanalysen empfiehlt Er das Verfahren von Müller[5]), für Einzelbestimmungen das von Kennepohl[5]) und in sehr eiligen Fällen Thilo's[5]) Titrirmethode.

Zur Ersparnifs von Rechnungen hat W. Mielcke[6]) eine *Tabelle* ausgearbeitet, welche bei 0,5 g angewandter Substanz den Procentgehalt an *Phosphorsäure* für jede gefundene Menge *pyrophosphorsaurer Magnesia* zwischen 0,040 und 0,3198 g von 2 zu 2 mg direct ablesen läfst.

Flückiger[7]) besprach eine zuerst von Gutzeit[8]) vorgeschlagene Reaction zum *Nachweis von Arsen*. Der entwickelte Arsenwasserstoff wird eine Viertelstunde lang gegen ein Stück Filtrirpapier geleitet, das mit einer gesättigten Lösung von *Silbernitrat* getränkt ist. Noch $^1/_{500}$ mg arsenige Säure zeigt sich durch Gelbfärbung an.

J. Marshall und C. S. Potts[9]) veröffentlichten eine ausführliche Arbeit über das *Vorkommen von Arsen in Gläsern und kaustischen Alkalien*, sowie über die Einwirkung von *starken Säuren*, *kaustischen Alkalien* und anderen Reagentien auf *arsenhaltige Gläser*.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 764. — [2]) Daselbst, S. 1629. — [3]) Daselbst, S. 1445. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 354. — [5]) Siehe vorige Seite. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 288. — [7]) Arch. ph. nat. [3] 20, 223 (Ausz.). — [8]) In den JB. nicht übergegangen. — [9]) Am. Chem. J. 10, 425.

H. Fresenius[1]) constatirte, dafs bei der *Arsenbestimmung in Schwefelkiesen*[2]) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter eine geringe Menge Arsen im Rückstand bleibt, dafs demnach das Auflösen und Destilliren mit Eisenchlorür vorzuziehen ist.

Zur *Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Geweben, Gespinnsten und Tapeten* haben R. Fresenius und E. Hintz[3]) die sogenannte „*schwedische Methode*"[4]) etwas modificirt. Das zerschnittene Gewebe wird hierfür aus einer Retorte zweimal mit Salzsäure und Eisenchlorür destillirt, das Destillat mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Asbest filtrirt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Bromsalzsäure gelöst und nochmals mit Eisenchlorür destillirt. Das Arsen wird dann aus dem Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfür schliefslich bei 110° getrocknet und gewogen.

Das „Reichsgesetz[5]), betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher *Farben* bei der Herstellung von *Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen*", giebt in der Anlage genaue Vorschriften zum qualitativen *Nachweis von Arsen und Zinn*, sowie zur *quantitativen* Bestimmung des Arsengehaltes in *Gespinnsten* und *Geweben.*

Wie O. Brunn[6]) entdeckte, hält gepulvertes *Jod* in längerer Schicht alles Arsen von durchgeleitetem *Arsenwasserstoff* als Jodür zurück. Er begründete hierauf eine Methode zur quantitativen *Bestimmung des Arsenwasserstoffs in Gasgemischen.*

J. Wooley[7]) machte den Vorschlag, bei der *Titration der arsenigen Säure mit Jod* nach der Gleichung $As_2O_3 + 2 J_2 + 2 H_2O = As_2O_5 + 4 HJ$ das Natriumdicarbonat, welches zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure hinzugefügt wird, durch *Borax* zu ersetzen.

B. Brauner und F. Tomicek[8]) studirten die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.* Es bildet sich um so

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 34. — [2]) Vgl. J. Clark, JB. f. 1887, 2411. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 179. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1918. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 471. — [6]) Ber. 1888, 2546. — [7]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 584. — [8]) Ber. (Ausz.) 1888, 221; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 959.

mehr Pentasulfid resp. um so weniger das Gemisch $As_2S_3 + S_2$, je gröfser die Menge der anwesenden Säure und des eingeleiteten Schwefelwasserstoffs und je niedriger die Temperatur ist.

Ueber denselben Gegenstand arbeitete L. W. Mac Cay[1]). Er entdeckte, dafs sich unter gewissen Bedingungen neben etwas Pentasulfid ein Zwischenproduct, die *Sulfooxyarsensäure* bildet und dafs der Verlauf des Processes durch folgende Formeln ausgedrückt wird: $2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$, $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$, $2H_3AsO_3S + 6HCl = As_2Cl_6 + 6H_2O + 2S$, $As_2Cl_6 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$.

A. Johnstone[2]) empfiehlt, zum sicheren *Nachweis von Antimon in Mineralien* den mit dem Löthrohr erblasenen, weifsen Beschlag mit einem Tropfen Schwefelammonium zu befeuchten. Es entsteht eine orangegelbe bis röthliche Färbung, was bei keinem anderen weifsen Beschlag der Fall ist.

Zur *Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn* benutzt Loviton[3]) den Umstand, dafs aus einer Lösung, welche gleiche Volumina Wasser und Salzsäure von 22° B. enthält, durch Schwefelwasserstoff nur das *Antimon* ausgeschieden wird, während das *Zinn* erst bei einer Verdünnung von drei Volumina Wasser auf ein Volumen Salzsäure ausfällt.

Auch H. N. Warren[4]) gab eine neue Methode an zur *Trennung von Antimon und Zinn*, resp. zur *Bestimmung* derselben in *kieselsäurehaltigen Schlacken*, sowie in *Legirungen*. Durch eine Reihe von Manipulationen erhält Er schliefslich eine schwach salzsaure Lösung der beiden Metalle, aus welcher durch Kochen mit Ferrocyankalium das *Zinn* gefällt und als Zinnoxyd gewogen wird. Das *Antimon* wird aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt.

E. Lesser[5]) prüfte einige Methoden zur *Trennung und Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn*. Zur *Abscheidung des Zinns* benutzt Er mit guten Resultaten die Methode von Clarke[6]),

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 632; vgl. JB. f. 1887, 2412. — [2]) Chem. News 58, 296. — [3]) Chem. Centr. 1888, 645 (Ausz.). — [4]) Chem. News 57, 124. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 218. — [6]) JB. f. 1870, 1011; beruht bekanntlich auf der Löslichkeit des Zinnsulfürs in Oxalsäure.

welche Er etwas abänderte. Zur *Trennung von Arsen und Antimon* oxydirt Er die Schwefelmetalle mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, fällt das Arsen aus weinsaurer Lösung mit Magnesiamixtur und das Antimon aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff.

Zur *maſsanalytischen Bestimmung von Arsen- und Antimontrioxyd* setzt Ad. Jolles[1]) einer abgemessenen Menge *alkalischer Kaliummanganatlösung*[2]) (mit Brechweinstein eingestellt) so lange von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzu, bis die grüne Farbe der Lösung in eine klare, gelblichbraune übergegangen ist: $As_2O_3 + 2K_2MnO_4 + 2KOH = 2K_3AsO_4 + 2MnO_2 + H_2O$.

G. v. Knorre[3]) unterwarf die verschiedenen Methoden zur *maſsanalytischen Bestimmung der Antimonsäure* einer Prüfung und schlug zum Schluſs folgendes Verfahren vor: Die stark salzsaure Lösung wird durch fortgesetztes Kochen mit Natriumthiosulfat reducirt, mit einem Tropfen Phenolphtaleïn, sodann mit Kalilauge bis zur Rothfärbung, mit Weinsäure bis zur Entfärbung und endlich mit überschüssigem Natriumdicarbonat versetzt, sowie das Antimonchlorür mit Jod bis zur Blaufärbung titrirt. Die Resultate sind sehr zufriedenstellend.

Aehnlich ist ein von Ad. Jolles[4]) vorgeschlagenes Verfahren, welcher die *Antimonsäure* mit schwefliger Säure reducirt und statt mit Jod mit Seiner alkalischen Kaliummanganatlösung (s. oben) titrirt.

L. L. de Koninck[5]) sowie G. Weiſsmann[6]) gaben praktische Notizen für die *Kohlenstoffbestimmung im Roheisen* nach Mac Creath und Ullgreen[7]), M. A. v. Reis[8]) wie auch H. v. Jüptner[9]) für die Wiborgh'sche[10]) Modification derselben.

B. Blount[11]) scheidet den *Kohlenstoff aus Stahl* dadurch

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 160. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2386. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 155. — [4]) Daselbst, S. 261. — [5]) Chem. Centr. 1888, 765 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 1089 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1862, 557; vgl. auch v. Jüptner, JB. f. 1883, 1553; Clerc, JB. f. 1885, 1921; Neu, JB. f. 1887, 2414. — [8]) Chem. Centr. 1888, 765 (Ausz.). — [9]) Daselbst, S. 1241 (Ausz.). — [10]) JB. f. 1887, 2414. — [11]) Monit. scientif. [4] 2, 966; Chem. News 57, 27.

ab, dafs Er die Probe auf einer Platinplatte in eine Kupfervitriollösung taucht und mit dem positiven Pol eines Daniell'schen Elementes verbindet. Als Kathode dient ein Kupferdraht. Die zurückbleibende Kohle ist nur mit etwas Kupfer gemengt und kann direct oxydirt werden.

F. W. Hogg[1]) fand, dafs bei der *colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung im Stahl* nach Eggertz[2]) suspendirter, durch die Salpetersäure nicht oxydirter Schwefel nachtheilig einwirkt.

Derselbe[3]) empfahl zur *Abscheidung des Kohlenstoffs aus Eisen und Stahl* statt Kupferchlorür eine Mischung von *Kupferchlorür und Eisenchlorid*[4]).

Eine neue *colorimetrische Bestimmungsmethode des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl* wurde von F. Sharpless[5]) angegeben. Als Vergleichsflüssigkeiten dienen Lösungen von *Kobaltchlorür, Kupferchlorür* und *Eisenchlorid*. Durch Mischen von angesäuertem Wasser mit bestimmten Voluminen dieser Lösungen wird eine „*Kohlenstofffarbe*“, sowie eine „*Eisenfarbe*“ hergestellt und mit diesen die Färbung verglichen, welche die Lösung von 0,5 g des zu untersuchenden Eisens in 12 ccm Salpetersäure (1,2) nach dem Erkalten und Filtriren zeigt.

Zum *Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft* leiten C. de la Harpe und F. Reverdin[6]) letztere über auf 150° erhitzte *Jodsäure* und hierauf in verdünnte Stärkelösung. Das Kohlenoxyd wird zu Kohlensäure oxydirt, welche Jod frei macht und dadurch Blaufärbung hervorruft.

E. Jäger und G. Krüss[7]) empfahlen eine neue Methode zur *volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure*. Dieselbe lehnt sich an den Vorschlag von Lunge[8]) an, das *Nitrometer zur Kohlensäurebestimmung* zu benutzen. In Bezug auf die Einzelheiten der Ausführung und den angewendeten *Apparat* mufs auf das Original verwiesen werden.

---

[1]) Chem. News 58, 175. — [2]) JB. f. 1883, 1673. — [3]) Chem. News 58, 199. — [4]) Vgl. Finkener, JB. f. 1883, 1553; Turner, JB. f. 1885, 1921. — [5]) Chem. Centr. 1888, 644 (Ausz.). — [6]) Chem. Ztg. 1888, 104. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 721. — [8]) JB. f. 1885, 2004.

Auch G. Lunge und A. Zeckendorff[1]) theilten ein neues Verfahren mit zur *Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft* für hygienische Zwecke mittelst eines besonderen *Apparates*. Als Mafsstab dient die Anzahl von Luftfüllungen, welche man aus einer Kautschukbirne durch eine mit 0,02 g Phenolphtaleïn pro Liter gefärbte $^{1}/_{500}$-Normalsodalösung hindurch pressen mufs, bis in Folge Bildung von Natriumdicarbonat Entfärbung eintritt.

Zur Bestimmung des *Kohlensäuregehaltes der Luft*, speciell in Schulzimmern, prefst W. Fossek[2]) ein gemessenes Quantum derselben durch eine Reihe von besonders construirten Kölbchen. Dieselben sind mit einer abgemessenen Menge Barytwasser, das vorher mit Baryumcarbonat gesättigt wurde, beschickt und mit kohlensäurefreier Luft gefüllt. Der Ueberschufs des Baryts wird nicht mit Oxalsäure, sondern mit *Kaliumtetraoxalat*[3]) zurücktitrirt.

J. Netopil[4]) lehrte die Ermittelung des *Kohlensäuregehaltes von Saturationsgasen*.

H. N. Morse und W. M. Burton[5]) benutzen zur *Trennung und Bestimmung der Borsäure* das *Tropäolin 0 0*, welches gegen *Borsäure*, *Kieselsäure*, *Kohlensäure* und deren Salze unempfindlich ist.

J. Mac Glashan[6]) empfahl zu demselben Zweck das *Orange Poirrier*. Auch *Ammoniak*, falls es nur an Säuren gebunden ist, läfst sich mit diesem *Indicator* titriren, ebenso *Schwefelwasserstoff*[7]). Im letzteren Falle ist Natriumsulfhydrat das neutrale Endproduct.

Zur *Bestimmung der Borsäure in Gemischen von Boraten und freier Borsäure* bestimmt R. Hefelmann[8]) zunächst die gebundene Borsäure durch Titration mit Normal-Schwefelsäure, bis Lackmustinctur, welche durch Borsäure allein weinroth gefärbt wird, damit zwiebelroth wird. Eine zweite Portion des entwässerten und aufs Feinste gepulverten Gemisches wird mit Schwefelsäure und Flufssäure behandelt und dadurch sämmtliche Borsäure

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 395. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **95**, 1061. — [3]) JB. f. 1885, 1886. — [4]) Chem. Centr. 1888, 24 (Ausz.). — [5]) Am. Chem. J. **10**, 154. — [6]) Chem. News **58**, 175. — [7]) Vgl. diesen JB., S. 2531. — [8]) Chem. Centr. 1888, 617 (Ausz.).

verflüchtigt. Das zurückbleibende Natriumsulfat wird gewogen und aus dem Natrongehalt die Gesammtborsäure berechnet. Die freie Borsäure ergiebt sich aus der Differenz.

Mérion und Hart[1]) brachten die Mittheilung, dafs bei der *Kieselsäurebestimmung in Schlacken* ein Aufschliefsen der letzteren mit Soda überflüssig wird, wenn man einen vorher erhitzten Eisenstab in die Schlackenrinne bringt und dort erkalten läfst oder die zu prüfende Schlacke in halbkugelförmige Vertiefungen einer gufseisernen Pfanne fliefsen läfst. Die Schlacke ist alsdann durch Salzsäure leicht zersetzbar.

A. Johnstone[2]) empfahl, die *Zersetzung der unlöslichen Silicate* für die qualitative Analyse allgemein durch festes *Fluorammonium* zu bewerkstelligen.

Verschiedene Methoden zur *Kalibestimmung in Düngemitteln* wurden in den Chemical News[3]) zusammengestellt.

J. T. White[4]) schlug ein Verfahren zur *volumetrischen Bestimmung von Kalium und Natrium* vor. Beide müssen als Chloride vorhanden sein. Das Kalium wird, nachdem das gesammte Chlor titrirt ist, durch saures weinsaures Ammoniak vollständig ausgefällt, das Chlor im Filtrat nach dem Eindampfen und Glühen abermals titrirt und das Chlorkalium aus der Differenz berechnet.

F. Schütt[5]) bestimmte in *Gemengen von Chlorkalium und Chlornatrium* den Gehalt an beiden polaristrobometrisch[6]) mit Hülfe von *weinsaurem Kalium*. Die Polarisation des letzteren wird durch Chlornatrium vermindert, durch Chlorkalium erhöht. Schütt fand durch Versuche die geeignetste Concentration der Lösung und arbeitete Tabellen aus, mittelst deren aus den gefundenen Ablenkungen direct der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium abgelesen werden kann.

Zur *quantitativen Bestimmung des Lithiums* benutzt A. Carnot[7]) die Thatsache, dafs das *Fluorlithium* in ammoniakhaltigem Wasser

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1242 (Ausz.). — [2]) Chem. News 58, 310. — [3]) Daselbst 57, 28. — [4]) Daselbst, S. 214. — [5]) Ber. 1888, 2586. — [6]) Vgl. Landolt, JB. f. 1887, 2385. — [7]) Compt. rend. 107, 237.

viel schwieriger löslich ist als die Alkalifluoride. An anderer Stelle giebt Er [1]) eine Vorschrift, wie diese Methode zur *Lithiumbestimmung in Mineralwässern* anzuwenden ist, sowie die Analysenresultate von zwei *lithiumhaltigen Mineralquellen.*

Nach Isbert und Venator [2]) lassen sich *Aetzalkalien neben kohlensauren Alkalien* [3]) mit Hülfe einer alkoholischen *Rosolsäure*lösung bestimmen. Die Flüssigkeit wird mit Normalsäure in der Kälte zur Bestimmung der Aetzalkalien bis zur Gelbfärbung titrirt. Dann wird erwärmt, wobei die gelbe Färbung wieder verschwindet, und unter beständigem Kochen abermals bis zur Gelbfärbung titrirt. Die zuletzt erhaltene Zahl ergiebt die Gesammtalkalinität, die Differenz den Gehalt an Carbonat.

L. Dobbin [4]) empfiehlt eine Lösung von *Jodkalium, Quecksilberchlorid und Salmiak* in bestimmten Verhältnissen als ein sehr gutes Mittel zum Nachweis von *kaustischen neben kohlensauren Alkalien,* indem sie mit den ersteren eine gelbe bis braune Färbung giebt, welche auch zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung dienen kann. Die Reaction ist nichts als eine Abänderung der Nefsler'schen [5]) Methode zum Nachweis von Ammoniak. Sulfide dürfen nicht zugegen sein, weil sonst Quecksilbersulfid die gelbe Farbe verdeckt.

Haloïdometrie nennt P. Alessandri [6]) ein neues Verfahren zur *Bestimmung der Erdalkalisalze,* speciell im *Trinkwasser.* Der Verdunstungsrückstand von 200 ccm Wasser wird zur Entfernung der Chloride der Erdalkalien mit Alkohol behandelt, das Ungelöste in Salzsäure aufgelöst, abermals zur Trockne verdampft und wieder mit Alkohol extrahirt. Der Rest besteht hauptsächlich aus *Gyps.* Die beiden alkoholischen Auszüge werden auf 100 ccm gebracht, 50 ccm davon mit Seifenlösung titrirt und wird dadurch die Gesammtmenge der *Chloride* ermittelt. Die anderen 50 ccm werden mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und das Filtrat zur Bestimmung des *Chlormagnesiums* ebenfalls mit Seifenlösung titrirt.

---

[1]) Compt. rend. 107, 336. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 109. — [3]) Vgl. Phillips, JB. f. 1886, 1927; Upward, daselbst. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 829. — [5]) JB. f. 1856, 408; f. 1868, 868. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1294 (Ausz.).

Zur Bestimmung von *Carbonaten neben Hydraten der Erden*, z. B. *Calciumhydroxyd neben Calciumcarbonat*, bleibt nach M. Kretzschmar[1]) nur übrig, mit Normalschwefelsäure die Gesammtmenge der Base und in einer zweiten Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zu letzterem Zweck empfiehlt Er, die Substanz mit einer zusammengeschmolzenen und gepulverten Mischung von neutralem und saurem Kaliumchromat in einem kurzen Verbrennungsrohre zu erhitzen und die gebildete Kohlensäure in einem Geifsler'schen Absorptionsapparat aufzufangen.

Kupferschläger[2]) schlägt zur *Trennung von Calcium, Baryum und Strontium* folgenden Weg ein: Das Gemisch der Carbonate wird in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und dem Verdunstungsrückstand durch Alkohol, dem man wachsende Mengen Aether zusetzt, das Baryum- und Strontiumnitrat entzogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und das Baryum durch chromsaures Kali gefällt. Der chromsaure Baryt ist nach dem Auswaschen mit alkoholhaltigem Wasser in schwefelsauren Baryt überzuführen, ebenso im Filtrat das Strontium in Strontinmsulfat.

H. N. Warren[3]) bestimmt das *Aluminium im Roheisen*, indem Er nach Abscheidung der Kieselsäure die neutralisirte salzsaure Lösung mit *bernsteinsaurem Ammoniak* versetzt. *Eisenoxyd*, *Thonerde* und *Phosphorsäure* fallen vollständig aus. In besonderen Portionen werden Phosphor und Eisen volumetrisch bestimmt, auf Phosphorsäure und Eisenoxyd umgerechnet und vom Gewicht des obigen Niederschlages subtrahirt. Der Rest ist Thonerde.

Nach L. Blum[4]) ist es für die *Bestimmung von Thonerde neben Eisenoxyd und Phosphorsäure* sicherer, bei der Ammoniakfällung aus salzsaurer Lösung das überschüssige Ammoniak nicht vollständig zu verjagen, indem beim Kochen ein Theil des Salmiaks sich zersetzt und die gebildete Salzsäure etwas Thonerde auflöst, welche nachher theilweise mit dem *Kalk*, theilweise mit der *Magnesia* ausfällt. Des weiteren fand Er, dafs bei voll-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 696. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 854. — [3]) Chem. News 57, 261. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 19.

ständiger Verjagung des Ammoniaks die Titrirung des Eisens mit Chamäleon höhere Resultate giebt als beim Fällen mit Schwefelammonium aus durch Weinsäure vermittelter alkalischer Lösung.

Derselbe[1]) hielt die erste der obigen Behauptungen auch gegenüber Meineke[2]) aufrecht. In Uebereinstimmung mit Diesem constatirte Er, dafs bei nur einmaliger Fällung mit Ammoniak die *Thonerde* stets *Kalk* und *Magnesia* enthält. Aber auch die doppelte Ammoniakfällung giebt nach Seinen Erfahrungen Verluste an Kalk, welche allerdings durch die *Löslichkeit des Calciumoxalats in Salmiaklösungen* nicht vollständig erklärt werden können.

A. Classen[3]) berichtete über eine neue Methode zur *Trennung und quantitativen Bestimmung von Titan und Eisen*, auch wenn ersteres in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Die salzsaure Lösung der normalen Substanzmenge wird mit *Wasserstoffsuperoxyd* nebst Kalilauge behandelt und die Titansäure derart zu *Hypertitansäure*, TiO_3, oxydirt, welche sich in der Kalilauge löst. In dem abfiltrirten Niederschlag wird das Eisen elektrolytisch, im Filtrat die Titansäure durch Fällen mit Ammoniak bestimmt.

Zur Bestimmung von *Titan und Phosphor in Eisenerzen* fällt Jennings[4]) aus der mit Soda neutralisirten und mit schwefliger Säure reducirten salzsauren Lösung durch Kochen mit Essigsäure die *Titansäure*, verunreinigt durch Phosphorsäure und etwas Eisen. Der Niederschlag sammt dem in Salzsäure Unlöslichen wird mit der zehnfachen Menge Soda geschmolzen, die Schmelze nach dem Auslaugen mit Wasser in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Essigsäure wiederholt. In den vereinigten Filtraten wird die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt.

J. O. Arnold und H. J. Hardy[5]) schlugen ein Verfahren zur Bestimmung des *Chroms*[6]) *in Eisen und Stahl* vor, bei dem ersteres als *Chromphosphat*, $Cr_6P_4O_{19}$, zur Wägung kommt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 706. — [2]) Dieser JB., S. 2551. — [3]) Ber. 1888, 370. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1234 (Ausz.). — [5]) Chem. News 57, 153. — [6]) Vgl. Vignal, JB. f. 1886, 1935; Classen, daselbst, S. 1937.

Die *Analyse von Chromerzen* führt E. Priwoznik[1]) in der Weise aus, dafs Er 0,5 g derselben mit 3 g Natronkalk innig gemengt in einem Porcellantiegel in der Muffel eine Stunde lang zur hellen Rothgluth erhitzt. Die gebildete *Chromsäure* wird durch Lösen in überschüssiger Schwefelsäure, Uebersättigen mit Eisendoppelsalzlösung und Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmt[2]).

A. Carnot[3]) empfahl *Wasserstoffsuperoxyd* zur *Bestimmung der Chromsäure.* Deren stark verdünnte und ganz schwach saure Lösung wird aus einer Bürette mit einer ganz verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, bis der letzte Tropfen keine Blaufärbung mehr hervorbringt. Mit einer Chromsäurelösung von bekanntem Gehalt wird ein Controleversuch angestellt.

P. Marguerite-Delacharlonny[4]) studirte die charakteristischen *Reactionen des Eisens* und fand, dafs das einzig zuverlässige Reagens das *Rhodankalium* ist.

Nach F. B. Venable[5]) lassen sich Spuren von *Ferrisalzen* durch eine Lösung von *Kobaltnitrat*, der reine concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, nachweisen. Diese Lösung ist für sich blau, wird aber durch die minimalsten Mengen von Eisenoxyd deutlich grün. Eisenoxydulsalze geben die Reaction nicht. — Hierzu bemerkte B. Blount[6]), dafs auch andere gelbe Lösungen, z. B. *Platinchlorid*, *Kaliumdichromat* mit Eisenchlorid eine grüne Färbung geben. Dagegen ist *concentrirte Salzsäure* für sich allein ein empfindliches *Reagens auf Eisenoxyd und Kobalt*, indem sie mit Spuren des ersteren eine gelbe, des letzteren eine blaue Färbung giebt. — C. Campbell[7]) benutzt die von Venable (siehe oben) vorgeschlagene salzsaure *Kobaltchlorür*lösung als *Indicator beim Titriren von Ferrisalzen mit Zinnchlorür.* — Auch von H. Morgan[8]) wurde diese Lösung als *Indicator* empfohlen. Aufserdem beobachtete der Letztere, dafs die *blaue Bunsenflamme* durch Lösungen, welche Spuren von *Eisenchlorid* (bis 1:1500000) enthalten,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 866 (Ausz.). — [2]) Vgl. Peterson, JB. f. 1884, 1592. — [3]) Compt. rend. 107, 948. — [4]) Chem. Centr. 1888, 303 (Ausz.). — [5]) Chem. News 58, 178. — [6]) Daselbst, S. 195 (Corresp.). — [7]) Chem. Centr. 1888, 558 (Ausz.). — [8]) Daselbst, S. 1089 (Ausz.).

deutlich grün gefärbt wird. Die Farbe verschwindet sofort, wenn die Reduction vollständig ist. Man titrirt im verdunkelten Raum oder wenigstens im Schatten.

Nach E. F. Smith[1]) fällt man das *Eisen* mit Vortheil *elektrolytisch* aus einer mit *citronensaurem Natrium* und einigen Tropfen Citronensäure versetzten Lösung von Eisenoxydulammoniumsulfat.

A. Classen[2]) empfahl bei der *elektrolytischen Bestimmung des Eisens* das als Anode dienende Platinblech zu durchlöchern, damit die Gasblasen direct aufsteigen können und kein Verlust durch Verspritzen eintritt.

H. Rya[3]) beschrieb eine modificirte *Mafsanalyse von Eisenerzen mittelst Kaliumdichromat.* Die salzsaure Lösung wird mit Zinnchlorür reducirt, das überschüssige letztere mit Quecksilberchlorid gefällt und dann das Eisenoxydul mit Kaliumdichromat unter Anwendung der Tüpfelprobe auf Ferricyankalium titrirt.

Wie L. Blum[4]) zeigte, ist zur *Bestimmung des Eisens in Eisenerzen* die *Weinsäuremethode* bei Anwesenheit gröfserer Mengen von *Phosphorsäure* und *Magnesia* unbrauchbar, indem das schliefslich gefällte Eisenoxyd phosphorsäurehaltig wird. Blum vermeidet diesen Uebelstand bei technischen Analysen, wenn Magnesia und Phosphorsäure in nicht zu grofsen Mengen vorhanden sind, dadurch, dafs Er das Eisen in der Wärme aus sehr verdünnter Lösung fällt und nur kurze Zeit absitzen läfst.

D. J. Carnegie[5]) fand, dafs Lösungen von *Ferrisalzen* durch fein vertheilte Metalle, speciell *Zinkstaub*, sofort reducirt werden und benutzt dies zur *volumetrischen Bestimmung des Eisenoxyds.*

Nach D. Lucke[6]) sind *Manganosulfat* und andere Salze ohne Einflufs auf die *Titrirung des Eisens mit Chamäleon* und kann dieselbe, falls man sich davor hütet, den Endpunkt der Reaction

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 330. — [2]) Ber. 1888, 366. — [3]) Chem. Centr. 1888, 768 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 146. — [5]) Chem. Soc. J. 53, 468. — [6]) Chem. News 58, 156.

zu überschreiten, ebenso gut in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden.

Eine von G. Kennepohl[1]) angegebene Methode zur Bestimmung von *Eisenoxyd und Thonerde neben Kalk und Phosphorsäure* beruht darauf, dafs aus einer Lösung dieser vier Körper, welche keine freien Mineralsäuren enthält, durch *Oxalsäure* aller Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt wird, während Eisenoxyd und Thonerde in der überschüssigen Oxalsäure gelöst bleiben.

C. Meineke[2]) kritisirte in ausführlichen Arbeiten die verschiedenen Methoden zur Abscheidung von *Eisenoxyd*, *Thonerde* und *Phosphorsäure*, mit besonderer Berücksichtigung der darauf folgenden Bestimmung des *Mangans*[3]). Zunächst empfahl Er in Hinsicht auf die grofsen Flüssigkeitsmengen, die *partielle Filtration* auch bei heifsen Lösungen und gab eine Tabelle an für Correctionen, welche durch die Temperaturdifferenzen nöthig werden. Für die *Acetatmethode* fand Er die Vorschrift von Kefsler[4]), bei der eine einmalige Fällung mit *essigsaurem Ammonium* genügt, sehr brauchbar. *Thonerde* und *Phosphorsäure* werden dabei vollständig gefällt, *Kalk*, *Baryt* und *Magnesia* bleiben ganz in Lösung, ebenso kleine Mengen von *Kobalt* und *Nickel*, sowie auch von *Zink*. Dagegen wird *Kupfer* fast vollständig gefällt, ebenso *Zink*, wenn es in gröfserer Menge vorhanden ist. — Die *Carbonatmethode* (Fällung aus der von Sulfaten freien, mit *kohlensaurem Ammon* neutralisirten Lösung durch Kochen) giebt befriedigende Resultate; die Thonerde wird vollständig als basisches Acetat gefällt. — Die von Kefsler[5]) angegebene *Sulfatmethode* (Fällung mit *schwefelsaurem Ammon* aus genau neutralisirter Lösung) ist für alle Fälle geeignet, wo neben grofsen *Eisen*mengen *Mangan*, *Kupfer*, *Nickel*, *Aluminium*, *Zink* und *Kobalt* zu bestimmen sind, indem neben dem gröfsten Theil der Thonerde und etwas Eisenoxyd diese sämmtlichen Metalle

[1]) Ber. 1888, 575. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 219. — [3]) Vgl. die früheren Arbeiten Meineke's, JB. f. 1883, 1566; f. 1884, 1596; f. 1885, 1935; f. 1886, 1933; f. 1887, 2429. — [4]) Auf 1 g Eisen 1 g krystallisirtes Natriumacetat und 1 g Essigsäure oder 1 g käufliches Ammoniumacetat. — [5]) JB. f. 1879, 1050.

in Lösung bleiben. — Wenig bekannt ist eine Methode von Fritzsche[1]): Fällung mit *kohlensaurem Natrium* aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung. Dieselbe giebt für die *Trennung von Eisen und Mangan* genügend genaue Resultate, aber nur bei geringem *Thonerde*gehalt. — Noch bequemer und für die nachfolgende gewichtsanalytische Manganbestimmung am meisten zu empfehlen, vorausgesetzt, dafs der Thonerdegehalt nicht zu hoch ist, ist ein Verfahren von Särnström[2]), welcher ohne Sulfatzusatz direct mit *Natriumdicarbonat* neutralisirt. Die Resultate sind auch bei grofsen *Kalk*mengen genau, dagegen hat man bei Anwesenheit gröfserer Mengen *Baryt* ein erhebliches Minus zu gewärtigen.

Im Gegensatz zu R. Blum[3]) kam Meineke[4]) zu dem durch zahlreiche Beleganalysen gestützten Resultat, dafs die *Fällung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure durch Ammoniak*, hauptsächlich bei kalkigen Eisenerzen, z. B. *Minette*, angewendet nur dann befriedigende Resultate giebt, wenn bei hinreichendem Ueberschufs von Salmiak das überschüssige Ammoniak vollständig weggekocht wird. — Die von Bloxam[5]) vorgeschlagene *Fällung von Thonerde und Eisenoxyd* als *Phosphate* aus essigsaurer Lösung und des *Mangans* als *Ammoniummanganphosphat* giebt sehr unbefriedigende Resultate. Auch die Fällung mit *Baryumcarbonat* ist zu verwerfen, da der Niederschlag stets manganhaltig ist. Die Fällung mit *Quecksilberoxyd* nach Volhard[6]) liefert nur bei sehr raschem Arbeiten leidliche, die Fällung mit *Zinkoxyd* um so bessere Resultate, je weniger Mangan vorhanden ist. — Die Fällung mit *Nitroso-β-naphtol* nach v. Knorre[7]) gestattet eine recht genaue *Trennung von Eisen und Mangan* und bietet noch mehr Vortheil für die *Trennung von Eisenoxyd und Thonerde* zur directen Bestimmung der letzteren. Die Ausführung der Methode hatte Meineke[8]) schon früher dahin abgeändert, dafs Er die Fällung aus schwach

---

[1]) Nirgends beschrieben, vgl. das Original. — [2]) In den JB. nicht übergegangen. — [3]) Dieser JB., S. 2546. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 252. — [5]) In den JB. nicht übergegangen. — [6]) JB. f. 1879, 1048. — [7]) JB. f. 1885, 1934, 1937; f. 1887, 2392. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 5,

essigsaurer Lösung in der Kälte bewirkt. Der sehr voluminöse Niederschlag läfst sich alsdann leicht mit kaltem Wasser auswaschen. Mit dem Eisen fallen auch *Kobalt*, *Kupfer* und der gröfste Theil der *Phosphorsäure* heraus und müssen diese gesondert bestimmt werden.

Bei der *Fällung des Mangans mit Schwefelammonium* schlug C. Meineke[1]) vor, eine geringe Menge *oxalsaures Kalium* und bei Anwesenheit von Kalk einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak zuzusetzen. Dann fällt stets *grünes*, wasserhaltiges Sulfür aus, welches sich leichter auswaschen läfst und weniger zersetzt als das *rothe* wasserfreie. Nach dem Trocknen wird das *Mangansulfür* durch Glühen an der Luft in *Manganoxyduloxyd* übergeführt.

L. Schneider[2]) basirte eine neue *Bestimmungsweise des Mangans* darauf, dafs letzteres in stark salpetersaurer Lösung durch *Wismuthtetraoxyd* schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in *Uebermangansäure* umgewandelt wird, welche Er alsdann mit *Wasserstoffsuperoxyd* titrirt.

Auch A. Carnot[3]) schlug *Wasserstoffsuperoxydlösung* zur *volumetrischen Bestimmung des Mangans* vor. Dieselbe erzeugt in *Manganoxydul*lösungen einen Niederschlag von der constanten Zusammensetzung $Mn_6O_{11} = 5\,MnO_2 . MnO$, so dafs fünf Aequivalente disponiblen Sauerstoffs sechs Aequivalenten Mangan entsprechen.

T. E. Thorpe und F. J. Hambly[4]) bestimmten *kleine Mengen Mangan* nach Chatard[5]) (Oxydation mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd, Titriren der Uebermangansäure mit Ammoniumoxalat), und fanden, dafs zuverlässige Resultate nur erhalten werden, wenn die Menge des Mangans nicht über 0,1 g beträgt.

Nach G. Stein[6]) eignet sich obige Methode sehr gut zur *Bestimmung des Mangans in der Asche von Nahrungsmitteln.* In der Asche *amerikanischer Kaffeebohnen* fand Er beispielsweise 0,0279 Proc. Mangan.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 3. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 242; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 256. — [3]) Compt. rend. 107, 948, 997, 1150. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 182. — [5]) JB. f. 1871, 928. — [6]) Chem. Centr. 1888, 645 (Ausz.).

Zur raschen *Bestimmung des Mangans im Roheisen* änderte G. Weifsmann[1]) die Chatard'sche[2]) Methode etwas ab. — A. Friedmann[3]) empfahl die Chloraufschliefsung. Wenn die Bohrspäne rostfrei waren, so ist der Rückstand im Verbrennungsschiffchen völlig eisenfrei und enthält aufser Mangan eventuell Kupfer, Kobalt, Nickel und etwas Calcium. Er wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Ammoniak und essigsaurem Natron versetzt, mit Schwefelammonium gefällt und mit überschüssiger Essigsäure gekocht. Das Mangan bleibt in Lösung und wird aus dem Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. — Für *siliciumreiche, aber manganarme Eisenerze* ist nach C. Reinhardt[4]) die sonst vorzügliche Hampe'sche[5]) *Chloratfällungsmethode* nicht geeignet und wendet Er in diesem Falle eine Modification der von Belani[6]) mitgetheilten Methode an: 3 bis 4 g Bohrspäne werden durch concentrirte Salzsäure und chlorsaures Kali in Lösung gebracht, das Filtrat wird mit Salpetersäure oxydirt, daraus durch Neutralisiren mit Zinkoxydmilch das Eisen gefällt, im Filtrat nunmehr das *Mangan* durch Kochen mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkoxyd als Mangansuperoxyd gefällt und letzteres mit titrirter Oxalsäurelösung reducirt, deren Ueberschufs mit Chamäleon ermittelt wird.

Th. Moore[7]) beschrieb verschiedene Methoden zur Trennung von *Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Aluminium.* Wesentlich neue Gesichtspunkte enthalten dieselben nicht.

Aus den Untersuchungen von H. Baubigny[8]) über die *Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Kobalt- und Nickelsalze* ergiebt sich, dafs die Kobaltsalze in neutraler und schwach saurer Lösung rascher, in stark saurer Lösung langsamer zersetzt werden als die Nickelsalze.

Derselbe[9]) zeigte, dafs bei der *Trennung von Kobalt und Nickel* nach Strohmeyer[10]) aufser den Erdalkalien auch kein Blei zugegen sein darf.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 311. — [2]) JB. f. 1871, 928. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 415. — [4]) Daselbst, S. 108. — [5]) JB. f. 1885, 1936. — [6]) Stahl und Eisen 1886, Nr. 3; 1887, Nr. 10; in den JB. nicht übergegangen. — [7]) Chem. News 57, 125. — [8]) Daselbst, S. 55. — [9]) Compt. rend. 107, 685. — [10]) Mittelst Kaliumnitrit.

Auch J. B. Mackintosh[1]) schrieb über die *Trennung von Kobalt und Nickel.*

Anleitung zur *Analyse von Neusilber* gab F. Oettel[2]). Die Bestimmung von *Blei*, *Kupfer*, *Zink*, *Eisen* bietet nichts Neues. *Nickel*, *Kobalt* und *Mangan* werden gemeinschaftlich durch Elektrolyse der stark ammoniakalischen Lösung abgeschieden. Die beiden ersteren scheiden sich dabei auf dem Platinconus, das Mangan als MnO_2 in Flocken aus, welche abfiltrirt und als Mn_3O_4 gewogen werden.

R. Benedikt und H. Cantor[3]) constatirten gegenüber den Angaben von Classen[4]), dafs sich das *Zink* durch Normalsäure und -lauge sehr scharf *volumetrisch* bestimmen läfst. *Zinkoxyd* und *Zinkcarbonat* werden in Normal-Salzsäure gelöst, Lösungen von *Zinksalzen* mit Normallauge gefällt und jedesmal der Ueberschufs zurücktitrirt. Im ersteren Falle dient *Methylorange*, im zweiten *Phenolphtaleïn* als *Indicator*.

Auch J. Riban[5]) machte Mittheilungen über die *Bestimmung und Trennung des Zinks*. Er führt dasselbe durch *unterschwefligsaures Natrium* in das Hyposulfit über und fällt es aus der stark verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink wird auf diese Weise als pulverförmiger Niederschlag erhalten, der sich rasch absetzt und gut abfiltriren läfst[6]).

Zur *Bestimmung des Bleies in Zinnlegirungen* erwärmt Y. Schwartz[7]) 1 g der möglichst fein ausgewalzten Legierung mit 20 ccm concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde. Durch Bromwasser wird etwa vorhandenes Antimon in Lösung gebracht. Nach Verjagen des Broms und Erkalten wird die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt und in eine Lösung von 40 g krystallisirtem, käuflichen Schwefelnatrium in 150 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Schwefelblei mufs abfiltrirt, mit Salpeter-Schwefelsäure oxydirt und nach dem Glühen durch basisch weinsaures Ammoniak von etwa vorhandenem Zinnoxyd befreit werden.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 508. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 352. — [3]) Daselbst, S. 236. — [4]) Friedrich Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, neu bearbeitet von Dr. Alexander Classen, S. 142. — [5]) Compt. rend. 107, 341. — [6]) Vgl. Bragard, JB. f. 1887, 2431. — [7]) Chem. Soc. J. 47, 185.

Cl. Winkler[1]) ermittelt den *Bleigehalt von Zinnlegirungen* direct aus dem *specifischen Gewicht.* Ein mehrere 100 g schweres Stück wird in ein besonders construirtes, mit Wasser gefülltes Gefäfs getaucht und aus der Menge des verdrängten Wassers mit Hülfe von Tabellen der Bleigehalt bestimmt.

S. Kiticsan und L. Liebermann[2]) modificirten in etwas die von Pelouze[3]) angegebene colorimetrische Methode zur *Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Wässern* (Vergleichung der Färbung mit Schwefelwasserstoff mit derselben Färbung einer Bleilösung von bekanntem Gehalt).

Zur *Analyse des Bleisuperoxyds* bemerkte L. Opificius[4]), dafs sich dasselbe ohne Erwärmen leicht in Lösung bringen läfst durch Schütteln mit Salpetersäure (1,2) und metallischem Kupfer.

E. Léger[5]) schlug als charakteristisches *Reagens auf Wismuth* eine Lösung von 1 g salpetersaurem oder jodwasserstoffsaurem *Cinchonin* und 20 g *Jodkalium* in 100 g Wasser vor. *Wismuthnitrat* giebt damit noch in einer Verdünnung von 1 : 500000 einen orangegelben Niederschlag.

Zur *Trennung von Blei und Wismuth* fällt H. Herzog jun.[6]) letzteres aus der neutralen Lösung durch Kochen mit essigsaurem Natron als basisches Acetat, löst den Niederschlag in warmer Salpetersäure und fällt mit Ammoniumcarbonat.

Eine von C. Schindler[7]) ausgearbeitete Methode zur volumetrischen Bestimmung der *Molybdänsäure und des Bleies* gründet sich auf die Unlöslichkeit des Bleimolybdats, sowie darauf, dafs Ammoniummolybdat noch in einer Verdünnung von 1 : 400000 mit wässeriger Tanninlösung eine deutlich blutrothe bis gelbliche Färbung giebt, welche mit der Farbe des Bleitannats nicht verwechselt werden kann. *Bleilösungen* werden direct mit einer titrirten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak gefällt, *Molybdänlösungen* dagegen mit Essigsäure angesäuert, mit überschüssiger,

---

1) Chem. Centr. 1888, 1400 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 198 (Ausz.). — 3) JB. f. 1861, 824. — 4) Chem. Centr. 1888, 646 (Ausz.). — 5) Bull. soc. chim. [2] 50, 91. — 6) Compt. rend. 103, 258. — 7) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 137.

titrirter Bleilösung gefällt und der Ueberschufs der letzteren mit titrirter Molybdänlösung zurückgemessen. Die Endreaction erkennt man durch Tüpfeln auf einer Porcellanplatte.

J. H. Long[1]) fällt zur *Bestimmung des Thalliums* die neutrale Lösung mit einem geringen Ueberschufs von *Jodkalium*lösung, nachdem Er gefunden hatte, dafs letztere das *Thalliumjodid* fast gar nicht löst. Der Niederschlag wird mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen.

Auch G. Neumann[2]) publicirte ein neues Verfahren zur *Bestimmung des Thalliums.* Dasselbe wird elektrolytisch abgeschieden und mit Hülfe des *Hydrometers*[3]) zur Wasserstoffentwickelung benutzt, welcher Wasserstoff gemessen und auf Thallium umgerechnet wird.

C. H. Ridsdale[4]) prüfte die verschiedenen Methoden zur *Bestimmung des Vanadiums* in Gegenwart von Chrom, Aluminium und Phosphor und empfahl schliefslich als am geeignetsten das Verfahren von Lindemann[5]), welcher die Vanadinlösung mit *Ferrosulfat* titrirt.

A. und P. Buisine[6]) zeigten, dafs die von Aliamet[7]) angegebene, vermeintliche *Reaction auf Kupfer* (rothe Färbung mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von *Natriumsulfit*, welche etwas *Pyrogallussäure* enthält) auch mit den verdünnten Lösungen der meisten anderen Metalloxyde und selbst mit destillirtem Wasser eintritt, sofern nur alkalische Reaction und Sauerstoff vorhanden sind.

Nach R. Williams[8]) giebt die *Kupferbestimmung* nach der Jodidmethode[9]) (Fällung mit Jodkalium, dessen Ueberschufs mit $^1/_{10}$ Thiosulfat zurücktitrirt wird) nur bei Abwesenheit von Blei, arseniger Säure und Ferrisalzen gute Resultate.

J. L. Davies[10]) schlug vor, die *mafsanalytische Bestimmung*

---

[1]) Journal of anal. Chem. 2, part 3, July 1888; vgl. E. A. Werner, JB. f. 1886, 1942. — [2]) Ber. 1888, 356. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 2426. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 73. — [5]) In den JB. nicht übergegangen. — [6]) Bull. soc. chim. [2] 50, 517. — [7]) JB. f. 1887, 2432. — [8]) Chem. News 58, 131. — [9]) Vgl. E. O. Brown, JB. f. 1886, 1941. — [10]) Chem. News 58, 131 (Corresp.).

des Kupfers mittelst Cyankalium [1]) in folgender Weise auszuführen: Zu der Kupferlösung wird verdünnte Sodalösung gesetzt, bis ein Theil des Niederschlags sich wieder gelöst hat, was man an der blauen Farbe der Lösung erkennt. Dann läfst man die Cyankaliumlösung zufliefsen, zuerst bis sich der Niederschlag gelöst hat und dann, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist.

Nach Peters [2]) dürfen bei der *mafsanalytischen Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium* [1]) Zink, Arsen, Antimon, Eisen, Ammoniak, Salzsäure, sowie *Kupferoxyd* nicht zugegen sein, aber Wismuth, Silber und Blei. Er gab verschiedene Winke für die Ausführung der Titration, ebenso für die *elektrolytische Fällung des Kupfers*, bei welcher die Gegenwart von Silber, Wismuth und Blei zu hohe Resultate veranlassen, auch Arsen theilweise mit dem Kupfer gefällt wird, während Nickel nicht stört.

Auch A. Classen [3]) fand, dafs vor der *elektrolytischen Bestimmung des Kupfers* das Arsen entfernt werden mufs, was am besten durch Erhitzen der Kupferverbindung mit Brom geschieht.

Derselbe entdeckte in Gemeinschaft mit R. Schelle [4]), dafs die *elektrolytische Abscheidung des Kupfers* sehr beschleunigt wird, wenn man der Flüssigkeit überschüssige Oxalsäure zusetzt.

Nach F. Rüdorff [5]) läfst sich das *Kupfer* nicht nur aus saurer, sondern auch *aus ammoniakalischer Lösung* in tadelloser Beschaffenheit *elektrolytisch* abscheiden. Er gab eine diesbezügliche Vorschrift.

Zur *elektrolytischen Bestimmung von Blei und Kupfer*, auch wenn letzteres in gröfserer Menge vorhanden ist, wird nach J. Messinger [6]) das Blei aus der salpetersauren Lösung durch einen allmählich gesteigerten Strom auf einer als positive Elektrode dienenden Platinschale als Superoxyd niedergeschlagen.

T. Frühauf und G. Ursic [7]) arbeiteten ein Verfahren zur

---

[1]) Vgl. Field, JB. f. 1860, 657; Steinbeck, JB. f. 1869, 902; Beringer, JB. f. 1883, 1578; Low, JB. f. 1886, 1946; Donath und Jeller, JB. f. 1887, 2432. — [2]) Chem. Centr. 1888, 768 (Ausz.). — [3]) Ber. 1888, 366. — [4]) Daselbst, S. 2898. — [5]) Daselbst, S. 3050. — [6]) Daselbst, S. 368. — [7]) Chem. Centr. 1888, 198 (Ausz.).

Bestimmung sehr geringer Kupfermengen aus, welches gestatten soll, in *Weinen* noch 0,002 mg im Liter zu finden. Das *elektrolytisch* abgeschiedene Kupfer wird in Salpetersäure gelöst, der Verdunstungsrückstand mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und darin das Kupfer nach einer *colorimetrischen* Methode bestimmt, welche auf der Reaction von *Kupfersalzen* mit *Guajaktinctur und Blausäure* beruht. — Dieselben fanden, dafs bei Anwendung von *Kupfersalzen* gegen die *Perenospera* des Weinstockes der Kupfergehalt der jungen *Weine* nur Bruchtheile eines Milligramms im Liter beträgt und beim Reifen und Ablagern der Hefe noch mehr abnimmt.

P. E. Alessandri[1]) theilte ein auch von Nichtchemikern rasch auszuführendes colorimetrisches Verfahren zur *Werthbestimmung des Kupfervitriols* mit.

C. H. Wolff[2]) vereinfachte den bei Seiner[3]) Methode zum *elektrolytischen Nachweis von Quecksilber* angewendeten *Apparat*.

Th. Fels[4]) schlug vor, das *Quecksilberoxyd* zur Prüfung auf *Quecksilberchlorid* in Essigsäure aufzulösen, weil die letztere weniger *Chlorsilber* auflöst als die Salpetersäure.

Zur *Bestimmung des Sublimates in Verbandstoffen* extrahirt H. Beckurts[5]) die letzteren mit *Kochsalz*lösung. Im Filtrat ist das Sublimat mit Eisenoxydulammoniumsulfat zu reduciren, dessen Ueberschufs durch Chamäleon gemessen wird. — G. Kassner[6]) machte darauf aufmerksam, dafs dieses Verfahren nur bei Abwesenheit von *Glycerin* anwendbar ist. — M. Freund[7]) zieht die Verbandstoffe mit Aether aus und bestimmt das Sublimat nach Rose[8]) — C. Denner[9]) empfahl, das mit Kochsalzlösung extrahirte Sublimat als Quecksilbersulfid zu fällen und letzteres unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff mit Jod-Jodkaliumlösung zu titriren: $HgS + 2J + 2KJ = HgJ_2 . 2KJ + S$. Das überschüssige Jod wird mit Thiosulfat zurückgemessen. — Dieses

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 15, 689. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 294. — [3]) JB. f. 1883, 1638. — [4]) Arch. Pharm. [3] 26, 29. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 23. — [6]) Chem. Centr. 1888, 305 (Ausz.) — [7]) Daselbst, S. 949 (Ausz.). — [8]) Vgl. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., I, S. 324. — [9]) Ber. (Ausz.) 1888, 547.

Verfahren ist nach Kassner[1]) für die Praxis zu umständlich und empfiehlt Er, das extrahirte Sublimat mit *Brechweinsteinlösung* zu fällen, deren Ueberschufs mit Jodlösung bestimmt wird: $4 HgCl_2 + 2 H_2O + Sb_2O_3 = 4 HgCl + 4 HCl + Sb_2O_5$.

A. Classen und R. Schelle[2]) verbesserten des Ersteren[3]) Methode zur *Trennung von Zinn und Antimon.* (Das Schwefelzinn wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Zinnoxyd übergeführt und letzteres in oxalsaurer Lösung elektrolysirt.)

Ad. Jolles[4]) benutzte Seine *alkalische Kaliummanganatlösung*[5]), die Er mit Brechweinstein einstellt, nach der Gleichung $2(C_4H_4O_6KSbO . {}^1/_2H_2O) + 2KOH + 2K_2MnO_4 = Sb_2O_5 + 2C_4H_4O_6K_2 + 2K_2MnO_3 + 2H_2O$ auch zur *mafsanalytischen Bestimmung von Zinnoxydulverbindungen*: $SnCl_2 + K_2MnO_4 = SnO_2 + 2KCl + MnO_2$. — Ganz dieselbe Methode wurde auch von A. Jones[6]) vorgeschlagen, der es jedoch, wenn es sich um den Gehalt an metallischem *Zinn* handelt, für vortheilhaft hält, das letztere zunächst durch Zink auszufällen, nach gutem Auswaschen in Salzsäure zu lösen und dann erst wie oben zu verfahren.

Nach A. Lainer[7]) läfst sich das *Hydroxylamin* zur *Silberbestimmung* anwenden, indem letzteres aus alkalischer Lösung quantitativ reducirt wird.

Röfsler[8]) machte darauf aufmerksam, dafs bei der *Silberbestimmung in Silber-Kupfer-Legirungen* Differenzen auftreten können, indem die Barren an verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung zeigen.

J. S. Curtis[9]) empfahl ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des *Silbers mittelst des Mikroskops.* Das aus dem Gestein abgetriebene Silberkorn wird mit Hülfe eines besonderen Apparates gemessen und aus dem Durchmesser nach einer bestimmten Formel sein Gewicht berechnet.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 595. — [2]) Ber. 1888, 2896. — [3]) JB. f. 1885, 1882. — [4]) Chem. Centr. 1888, 768 (Ausz.). — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2386; dieser JB., S. 2541. — [6]) Monit. scientif. [4] 2, 1453. — [7]) Monatsh. Chem. **9**, 533. — [8]) Dingl. pol. J. **267**, 570. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 417.

H. Pirngruber[1]) verfährt zur *Trennung des Platins von den seltenen Metallen*, resp. zur *Verarbeitung von Platinerzen* in folgender Weise. Das Erz wird zur Entfernung des *Goldes* mit Chlorwasser extrahirt und hierauf mit Königswasser gekocht. *Platin*, Palladium und Rhodium gehen in Lösung, aus der das erstere durch Salmiak und Alkohol gefällt wird. Das Filtrat wird mit Soda neutralisirt und durch Quecksilbercyanid das *Palladium* als $PdCy_2$ gefällt. Das Filtrat mit Salzsäure eingedampft und mit Alkohol behandelt, scheidet das *Rhodium* als $3NaCl.RhCl_3$ ab. Der in Königswasser unlösliche Theil, enthaltend Iridium, Osmium, Ruthenium, Titan, Chromeisen u. s. w., wird im Luftstrom erhitzt, wobei das *Osmium* sich als OsO_4 verflüchtigt, während das *Ruthenium* sich am Ende der Röhre als RuO_2 absetzt. Der Rückstand ist mit Kochsalz zu mischen, im Chlorstrom zu erhitzen und dann mit siedendem Wasser auszuziehen, wobei das *Iridium* als $2NaCl.IrCl_4$ in Lösung geht. Aufser diesem giebt Pirngruber noch ein zweites Verfahren an, wie nach Abscheidung von Gold und Platin die übrigen seltenen Metalle getrennt und rein dargestellt werden können.

Zur Trennung des *Goldes und Platins* von *Arsen*, *Antimon und Zinn* glühen L. L. de Koninck und A. Lecrenier[2]) das Gemisch der Sulfide, statt wie Fresenius[3]) mit Salmiak und salpetersaurem Ammon, im Salzsäurestrom. Zinn und Antimon verflüchtigen sich als Chloride, Arsen als solches, während Gold und Platin regulinisch zurückbleiben.

Nach L. Opificius[4]) erwärmt man zur quantitativen *Bestimmung der Edelmetalle* in *Cyankalium*lösung letztere mit überschüssiger Salzsäure, setzt nachher noch etwas Schwefelsäure hinzu und reducirt hierauf mit metallischem Zink. Die reducirten Metalle werden auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen auf der Coupelle mit Blei abgetrieben. *Silber* und *Gold* werden eventuell durch Salpetersäure getrennt.

---

1) Chem. Centr. 1888, 84 (Ausz.). — 2) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 462. — 3) JB. f. 1886, 1951. — 4) Chem. Centr. 1888, 688 (Ausz.).

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

R. Zaloziecki[1]) beschrieb ein Verfahren zur *Schmelzpunktsbestimmung gefärbter Körper.*

Nach Versuchen von J. Messinger[2]) lassen sich mit Hülfe des bekannten Classen'schen Apparates[3]) in allen *organischen Verbindungen* durch Oxydation mit Chromsäure *Kohlenstoff*, *Phosphor*, *Arsen* und *Antimon*, und durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung oder mit Dichromat und Salzsäure der *Schwefel* bestimmen. Dagegen ergaben Versuche zur quantitativen Bestimmung der *Halogene* auf diesem Wege kein günstiges Resultat.

Auch C. F. Crofs und E. J. Bevan[4]) berichteten über *Verbrennung mittelst Chromsäure.* Sie fanden, dafs der Kohlenstoff von *Cellulose*, *Kohlehydraten* und einigen *Benzolderivaten* vollständig, der von einbasischen *Fettsäuren* und stickstoffhaltigen Körpern aber nur theilweise verbrannt wird. Sauerstoffentwickelung findet nur in minimalen Mengen statt.

W. L. Dudley[5]) empfahl, bei der organischen Verbrennungsanalyse statt Glas- *Platin*röhren und statt Kupferoxyd *Manganoxyd* (dargestellt durch Glühen von Manganonitrat) anzuwenden. Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrome und soll nur eine Stunde dauern. Die Resultate der angeführten Beleganalysen sind sehr gut.

A. W. Stokes[6]) benutzt bei *Verbrennungsöfen* statt der Thonplatten solche aus *Asbestpappe* und verschliefst die eisernen Verbrennungsröhren nicht durch Körke, sondern durch aufgeschraubte Messingdeckel mit engen Rohransätzen.

A. Eiloart[7]) glaubt, dafs die von Berthelot[8]) beschriebene *calorimetrische Bombe* sich auch als *Verbrennungsvorrichtung für organische Analysen* eignet.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 549. — [2]) Daselbst, S. 2910. — [3]) Vgl. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl. II, S. 423. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 889. — [5]) Ber. 1888, 3172. — [6]) Chem. News 57, 150 (Corr.). — [7]) Daselbst 58, 284. — [8]) JB. f. 1875, 50.

Bei der Kjeldahl'schen[1]) *Stickstoffbestimmung* beobachtete E. Bauer[2]) eine Entwickelung von *Methylamin.* Letzteres ist beim Titriren nicht, dagegen von Einflufs bei der gewichtsanalytischen Bestimmung mit Platinchlorid, falls nicht das metallische Platin gewogen wird.

Auch L. Weigert[3]), welcher zur Bestimmung des *Gesammtstickstoffs* in *Most* und *Wein* die Methode Kjeldahl-Wilfahrt[4]) empfiehlt, macht auf die Bildung von Aminbasen aufmerksam.

P. Claes[5]) theilte mit, wie im agriculturchemischen Laboratorium zu *Louvain* die *Stickstoffbestimmung nach* Kjeldahl[1]) ausgeführt wird. Neben schon Bekanntem sind die von Ihm construirten Apparate zur gleichzeitigen Ausführung mehrerer Bestimmungen in mancher Hinsicht neu und praktisch.

Auch M. Zecchini und A. Vigna[6]) schrieben über die Kjeldahl'sche *Methode.*

Um für letztere eine ganz *stickstofffreie Schwefelsäure* zu erhalten, erhitzen R. Meldola und E. R. Moritz[7]) dieselbe 2 bis $2^1/_2$ Stunden lang mit etwas *Kaliumnitrit*, indem Sie von der Voraussetzung ausgingen, dafs die Schwefelsäure ihren Stickstoff als Ammoniumsulfat enthält: $NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2H_2O$.

Nach G. Lunge[8]) ist diese Methode ganz unbrauchbar. Der Stickstoff ist in Form von *Nitrosylschwefelsäure* vorhanden, welch letztere durch Zusatz von Kaliumnitrit noch neu gebildet und durch Abdestilliren nur zum geringsten Theil entfernt wird.

O. Schönherr[9]) empfahl bei der Kjeldahl'schen *Methode*[1]), statt das Ammoniak überzudestilliren, die *Stickstoffbestimmung* mittelst des *Azotometers*[10]).

Für *salpeterhaltige Düngemittel* giebt die Methode Kjeldahl-Jodlbaur[11]), wie ein Anonymus[12]) mittheilte, nicht immer genaue Resultate. Er schlug vor, eine reine concentrirte Schwefelsäure

---

[1]) JB. f. 1883, 1585. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 11. — [3]) Daselbst, S. 611. — [4]) JB. f. 1885, 1946. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 400 (Ausz.). — [6]) Stag. sperim. agrar. 15, 299. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 63. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 661. — [9]) Chem. Centr. 1888, 420 (Ausz.). — [10]) Knop, JB. f. 1860, 631. — [11]) JB. f. 1886, 1914. — [12]) Chem. Centr. 1888, 557 (Ausz.).

anzuwenden, welche im Liter 200 g *Phosphorsäureanhydrid* und 46 g *Phenol* enthält. Mit dieser lassen sich auch *Salpeter*- und *Ammoniakstickstoff* gesondert bestimmen, indem man in einer Portion den gesammten Stickstoff ermittelt, in einer zweiten Portion die Salpetersäure durch Schwefelsäure verjagt und im Rückstande abermals eine Stickstoffbestimmung vornimmt. — Wrampelmayer[1]) kam zu dem Schlufs, dafs ein Zusatz von *Quecksilber*[2]) zu der phosphorsäurehaltigen Schwefelsäure die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen sehr befördert und construirte daher einen *Apparat zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen.*

E. Waller und H. C. Bowen[3]) gaben eine Uebersicht aller Abänderungen, die bis jezt für die Kjeldahl'sche *Methode der Stickstoffbestimmung* (S. 2562) vorgeschlagen worden sind und stellten die betreffende Literatur zusammen.

P. Cazeneuve und L. Hougounenq[5]) empfahlen zur Bestimmung des *Gesammtstickstoffs in organischen Substanzen*, wie auch im *Harn*, die Methode von Dumas[6]), welche nach Ihnen genauer und nicht zeitraubender ist, als die Methoden von Will-Varrentrapp und Kjeldahl. Sie beschrieben verschiedene Einzelheiten Ihrer Art und Weise der Ausführung.

Ueber die Vorgänge bei der *Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk* und die Art ihrer Ausführung schrieben J. S. Haynes[7]), sowie Quantin[8]). — Auch W. O. Atwater[9]) setzte, zum Theil in Gemeinschaft mit E. M. Ball[10]), Seine Studien[11]) über diesen Gegenstand fort.

Ein neues Verfahren zur *Bestimmung des Gesammtstickstoffs* gab Houzeau[12]). Dasselbe beruht auf der Thatsache, dafs alle

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1627 (Ausz.). — [2]) Vgl. auch Wilfahrt, JB. f. 1885, 1945. — [3]) Chem. News 57, 236. — [4]) JB. f. 1883, 1585; vgl. auch f. 1884, 1608 bis 1610; f. 1885, 1945 bis 1949; f. 1886, 1953 bis 1955; f. 1887, 2438 bis 2440. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 49, 900. — [6]) Vgl. G. St. Johnson, JB. f. 1884, 1610; Johnson und Eiloart, JB. f. 1886, 1953; Raulin, JB. f. 1887, 2437. — [7]) Am. Chem. J. 10, 111; Chem. News 58, 6. — [8]) Bull. soc. chim. [2] 50, 198. — [9]) Am. Chem. J. 10, 197, 262. — [10]) Daselbst, S. 113. — [11]) Vgl. Atwater und Woods, JB. f. 1887, 2437. — [12]) Chem. Centr. 1888, 82 (Ausz.).

stickstoffhaltigen Körper beim Glühen mit *Natriumacetat*, *Natriumthiosulfat* und *Natronkalk* sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak abgeben. Die Bestimmung wird in einer Verbrennungsröhre vorgenommen, das Ammoniak in einem Will'schen, mit Wasser beschickten Apparat aufgefangen und in diesem während der Operation selbst, in dem Mafse wie es auftritt, unter Anwendung von Lackmus titrirt.

Nach einem Vorschlage von J. H. Smith[1]) wird zur *Stickstoffbestimmung* die Substanz mit einem grofsen Ueberschufs von *Kaliumpermanganat* und etwas *Bromkalium* oxydirt. Für natürlich vorkommendes *Wasser* und verschiedene andere Substanzen gab die Methode brauchbare Resultate.

E. Utescher[2]) bestimmt die *Blausäure im Bittermandelwasser* jodometrisch mittelst *Magnesia* nach folgender Gleichung: $2\,C_6H_5{-}CH(OH)CN + 4\,J + 3\,Mg(OH)_2 = Mg(CNO)_2 + 2\,MgJ_2 + 2\,C_6H_5{-}CHO + 4\,H_2O$.

Zur Bestimmung der *Blausäure im Chloralcyanhydrat* führt Schärges[3]) dieselbe durch Eindampfen in Rhodansalz über, das mit Kupfervitriol gefällt und als Kupferrhodanür gewogen wird.

Leschhorn[4]) beschrieb zwei Methoden zur Bestimmung der *Cyanverbindungen in Gasreinigungsmassen.* Die letzteren werden mit Alkali extrahirt und das erhaltene *Ferrocyanalkali* entweder mit Kupfervitriollösung titrirt (Tüpfelprobe mit Eisenchlorid) oder mit überschüssigem Zinkoxydhydrat gekocht und das entstandene freie Alkali mit Zinksulfat-Kaliumsulfat unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt.

G. Colasanti[5]) fand eine neue Reaction auf *Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Einige Tropfen Kupfersulfatlösung erzeugen in *Rhodansalz*lösungen eine schöne grüne Färbung; die Reaction soll sich auch zur *colorimetrischen*, quantitativen Bestimmung der Sulfocyanwasserstoffsäure in *Harn*, *Speichel* und anderen thierischen Secreten eignen.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 307. — [2]) Chem. Centr. 1888, 498 (Ausz.); vgl. O. Linde, JB. f. 1887, 2441. — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 984. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 616. — [5]) Gazz. chim. ital. 18, 397.

Nach E. Pflüger[1]) giebt die von Rautenberg und Pfeiffer[2]) vorgeschlagene Methode zur *Titrirung des Harnstoffs* mit *Mercurinitrat* keine zuverlässigen Resultate.

In weiteren Arbeiten[3]) über die Bunsen'sche *Harnstoffanalyse*[4]) berücksichtigte K. Bohland[5]) auch das präformirte Ammoniak, fand aber, dafs alsdann die aus der gefundenen Kohlensäure berechneten Resultate stets höher waren, als die aus dem Ammoniak berechneten. — Dagegen kamen E. Pflüger und L. Bleibtreu[6]) zu dem Schlufs, dafs auch etwas Kohlensäure präformirt und dafs, wenn diese und sämmtliches Ammoniak berücksichtigt, sowie die Extractivstoffe mit Phosphorwolframsäure gefällt werden, die Methode auf 1 Mol. Kohlensäure genau 2 Mol. Ammoniak giebt.

G. Denigès[7]) machte Mittheilung über eine neue *Reaction der Harnsäure.* Dieselbe wird zu *Alloxan* oxydirt, welches, in Schwefelsäure gelöst, mit *thiophenhaltigem Benzol* eine blaue Färbung giebt. Die Reaction kann auch umgekehrt zum *Nachweis von Thiophen im Benzol* dienen.

Nach A. M. Gossage[8]) giebt die Haycraft'sche[9]) Methode der *Harnsäurebestimmung* gegenüber der anerkannt genauesten Methode von Salkowski[10]) stets zu hohe Resultate. — Auch nach Ludwig[11]) erhielt A. Hermann[12]) niedrigere Resultate als nach Haycraft[9]). Dagegen wird des Letzteren Verfahren durch *Zucker* und *Eiweifs* nicht alterirt und ist daher für klinische Untersuchungen, bei denen es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, zu empfehlen. — Von F. Czapek[13]) wurde die Haycraft'sche Methode dahin abgeändert, dafs nicht das Silber im Niederschlage, sondern das überschüssige Silber im Filtrat

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 559 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 1952. — [3]) Vgl. Pflüger und Bohland, JB. f. 1885, 1993. — [4]) Vgl. auch Petri und Lehmann, JB. f. 1884, 1679; Garnier, JB. f. 1887, 2482. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1250 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 1426 (Ausz.). — [7]) Daselbst, S. 1243 (Ausz.). — [8]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 284; Chem. News **57**, 243. — [9]) JB. f. 1886, 1957. — [10]) JB. f. 1885, 1952; f. 1886, 1957. — [11]) JB. f. 1880, 1236; f. 1881, 1230; f. 1885, 1952. — [12]) Zeitschr. physiol. Chem. **12**, 496. — [13]) Daselbst, S. 502.

titrirt wird, und zwar mit *Schwefelkalium*lösung; Indicator ist *Bleipapier*.

F. Fischer[1]) stellte sämmtliche bis jetzt bekannten Methoden zur *Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas*[2]) zusammen und empfahl schliefslich wiederholt eine von Ihm[3]) früher vorgeschlagene.

E. P. Treadwell und H. N. Stokes[4]) fanden aus Anlafs von *Leuchtgasanalysen*, dafs rauchende Salpetersäure nicht zur Bestimmung des *Benzols* in kohlenoxydhaltigen Gasgemischen benutzt werden kann, indem sie auch *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure* absorbirt. Ferner ist es ganz unstatthaft, *Bromwasser* zur Trennung des *Benzols* von den Gasen der *Aethylenreihe* anzuwenden, indem dasselbe auch beträchtliche Mengen *Benzol* aufnimmt. Hierfür existirt bis jetzt keine zuverlässige Trennungsmethode.

H. A. Béhal[5]) fand in einer gesättigten *alkoholischen Silbernitrat*lösung ein Reagens auf *Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe*, welches empfindlicher ist als ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür oder Silbernitrat. Die Niederschläge sind in Ammoniak sehr schwer, im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslich.

Zur Bestimmung des *Paraffins* in *Mineralölen*, *Erdölen*, Destillaten, Rückständen löst R. Zaloziecki[6]) dieselben in der fünffachen Menge *Amylalkohol*, setzt ebensoviel Aethylalkohol hinzu und läfst an einem kalten Orte stehen, wobei sich das Paraffin ausscheidet. Für *Wachs* ist die Methode nicht geeignet. — B. Pawlewski und J. Filemonowicz[7]) gründeten ein Verfahren zur *Bestimmung des Paraffins* auf dessen Unlöslichkeit in Eisessig.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 49. — [2]) Vgl. Fairley, JB. f. 1886, 1903. — [3]) In den JB. nicht übergegangen; vgl. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 1882, 1111. Etwa 100 Liter Gas werden in einer Art Bunsenbrenner aus Glas verbrannt und die gebildete Schwefelsäure durch eine tropfenweise zufliefsende Lösung von 2 Thln. Kalihydrat, 15 Thln. Wasser und 1 Thl. Brom absorbirt. — [4]) Ber. 1888, 3131. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 335. — [6]) Dingl. pol. J. **267**, 274. — [7]) Ber. 1888, 2973.

L. de Saint Martin[1]) bestimmt das *Chloroform* in der Luft oder in einer Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCOOK + 2H_2O$. Die überschüssige Kalilauge wird mit Schwefelsäure und aufserdem die gebildete Chlorwasserstoffsäure mit Silberlösung titrirt. — G. Chancel und F. Parmentier[2]) machten Prioritätsansprüche auf diese Methode geltend.

C. Schwarz[3]) weist *Chloral*[4]) oder *Chloroform*[5]) in Flüssigkeiten nach, indem Er letztere mit überschüssigem *Resorcin* und wenig Natronlauge zum kräftigen Sieden erhitzt. Es entsteht eine gelbrothe Färbung, welche auch noch bei gröfster Verdünnung eine prachtvoll gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

M. Greshoff[6]) benutzt Silbernitrat zur quantitativen Bestimmung des *Jodoforms* nach der Gleichung: $CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = 3AgJ + 3HNO_3 + CO$. Es kann sowohl das gebildete Jodsilber gewogen, als die Salpetersäure titrirt oder das Kohlenoxyd gemessen werden.

Nach L. v. Udransky und E. Baumann[7]) ist das *Benzoylchlorid* zum Nachweis und unter Umständen auch zur quantitativen Bestimmung von *aliphatischen Diaminen* geeignet, indem es dieselben aus alkalischer Lösung als Benzoylester fällt. Es gelang durch diese Reaction, in *pathologischen Harnen Tetra-* und *Pentamethylendiamin*, sowie *Cystin* nachzuweisen und annähernd quantitativ auszuscheiden.

G. A. Schoen[8]) basirte eine Methode zur colorimetrischen *Bestimmung des p-Toluidins* neben *o-Toluidin*[9]) auf das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Kaliumdichromat. Im ersten Fall entsteht ein schwarzer Lack, im zweiten eine rothe Färbung neben einem geringen, braunen Niederschlag.

Ein von F. Reverdin und Ch. de la Harpe[10]) vorge-

---

[1]) Compt. rend. 106, 492. — [2]) Daselbst, S. 577. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 668. — [4]) Vgl. Ogston, JB. f. 1882, 1307; Hirschfeld, JB. f. 1885, 1957; Dragendorff, JB. f. 1886, 1963. — [5]) Vgl. Luedeking, JB. f. 1886, 1970. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 342. — [7]) Ber. 1888, 2744. — [8]) Monit. scientif. [4] 2, 621. — [9]) Vgl. Lunge, JB. f. 1885, 1954; Häufsermann, JB. f. 1887, 2443. — [10]) Bull. soc. chim. 50, 44; Ber. (Ausz.) 1888, 548; Chem. Centr. 1888, 1044 (Ausz.).

schlagenes Verfahren zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung des *p-Nitrotoluols* beruht auf der Thatsache, dafs p-Nitrotoluol nach dem Sulfoniren beim Kochen mit Natronlauge eine dunkelrothe Lösung giebt (von *Dinitrosulfostilben*), während die o-Verbindung durch Schwefelsäure nicht verändert wird und nur eine gelbliche, alkalische Lösung liefert.

Weppen und Lüders [1]) fanden, dafs bei der vorgeschriebenen *Prüfung der Pyridinbasen* [2]), welche zur *Denaturirung von Spiritus* dienen, mit *Cadmiumchlorid*, das Eintreten der Reaction auch wesentlich von der Zusammensetzung des letzteren abhängt. Sie halten es für nöthig, dafs die Regierung hierfür andere Bestimmungen trifft.

Nach H. Thoms [3]) giebt *denaturirter Spiritus* mit Sublimat einen schlammigen Niederschlag von *Sublimatpyridin*. Er glaubt, dafs dieser Umstand für die *Renaturirung* in Betracht gezogen werden mufs. Zum *Nachweis von Pyridin* eignet sich am besten *Sublimat*, in alkoholischer Lösung *Cadmiumchlorid*. Noch empfindlicher ist *Brom*, das selbst in 10000facher Verdünnung eine gelbe Fällung giebt.

Zur *Bestimmung der Basen in Rohsprit und Branntwein* destillirt A. Lindet [4]) nach Zusatz von Schwefelsäure den Alkohol ab. Im Rückstande wird der Stickstoff nach Kjeldahl [5]) bestimmt, resp. angenommen, dafs 100 Thle. der *Pyridinbasen* 23,5 Thle Ammoniak liefern.

J. Habermann [6]) erhielt mit der von Cazeneuve und Cotton [7]) gegebenen Vorschrift zum *Nachweis von Methylalkohol im Weingeist* nur bei Abwesenheit von Zucker und ätherischen Oelen gute Resultate.

Nach B. Röse [8]) läfst sich *Aethylalkohol* durch überschüssige Kaliumpermanganatlösung vollständig oxydiren, sofern nur die Flüssigkeit 40 Proc. concentrirte Schwefelsäure enthält. Nach

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 430 (Ausz.). — [2]) Vgl. Schulze, JB. f. 1887, 2443. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 665. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 14, 421; Compt. rend. 106, 280. — [5]) JB. f. 1883, 1585. — [6]) Chem. Centr. 1888, 689 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1888, 663. — [7]) JB. f. 1881, 1305. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 31.

der Oxydation wird Kaliumtetraoxalat zugesetzt und dessen Ueberschufs mit Chamäleon zurückgemessen. Bei Gemischen von Wasser und Alkohol sollen die Resultate sehr genau sein.

L. Godefroy[1]) weist *Verunreinigungen im Sprit* (vom Vor- und Nachlauf der Destillation herrührend) durch Schütteln mit reiner concentrirter Schwefelsäure und etwas krystallinischem Benzol nach. Doch entstehen die betreffenden Färbungen nach Rocques[2]) schon mit Schwefelsäure allein, wie dies bereits Savalle[3]) angab, und werden nur durch Verunreinigungen des Benzols scheinbar empfindlicher.

Ch. Girard und H. Rocques[4]) behandeln zur Prüfung des *Alkohols* den letzteren am Rückflufskühler mit *m-Phenylendiamin*. Bei Gegenwart von *Aldehyden* färbt sich die Flüssigkeit gelb. Werden nach dem Erkalten von den angewendeten 200 ccm rasch 125 abdestillirt, so enthalten dieselben sämmtlichen *Amylalkohol*, der nach Savalle[3]) colorimetrisch bestimmt werden kann. — Die obige Reaction auf Aldehyde im Spiritus wurde auch von W. Windisch[5]) empfohlen.

Um in den *Alkoholen* des Handels *Aldehyde* nachzuweisen und zu bestimmen, benutzt U. Gayon[6]) eine mit schwefliger Säure entfärbte *Fuchsin*lösung. Mit dieser geben die Aldehyde noch in einer Verdünnung von 1:500000 eine violette Färbung, welche auch zur colorimetrischen, quantitativen Bestimmung benutzt werden kann.

C. Frederking[7]) zeigte, dafs die *Prüfung von Essigäther auf Amylalkohol* mittelst Schwefelsäure nicht zuverlässig ist, indem sie auch durch *Buttersäureäther* hervorgerufen wird.

Cazeneuve und Hougounenq[8]) theilten mit, dafs eine von Weselsky[9]) angegebene vermeintliche Reaction auf *Phloroglucin* (zinnoberrother Niederschlag mit *salpetersaurem Anilin* und Kaliumnitrit) nicht charakteristisch ist, indem *Phenol*, *Resorcin*, *Orcin*, *α- und β-Naphtol* ähnliche Niederschläge geben.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1018. — [2]) Daselbst, S. 1296. — [3]) JB. f. 1870, 1213. — [4]) Compt. rend. **106**, 1158. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 514. — [6]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 67. — [7]) Russ. Zeitschr. Pharm. **27**, 49. — [8]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 339. — [9]) JB. f. 1876, 1016.

Einige Reactionen zur Unterscheidung von reinem und käuflichem *Guajacol* gab F. Fischer[1]) an.

Neue *Reactionen des Glycerins* lehrte Merkling[2]). Eine mit einer glycerinhaltigen Flüssigkeit befeuchtete *Boraxperle* färbt die Flamme grün. Wird eine mit Lackmus roth gefärbte Glycerinlösung mit einer ebenfalls roth gefärbten Boraxlösung gekocht, so entsteht durch Ausscheidung von Borsäure eine blaue Färbung. Kocht man eine Glycerinlösung mit wenig *Pyrogallol* und verdünnter Schwefelsäure, so wird sie roth und auf Zusatz von Zinnchlorür rothviolett. *Glucose* und einige andere Körper geben die letztere Reaction ebenfalls.

Zur *Glycerinbestimmung in Rohglycerinen* behandeln R. Benedikt und M. Cantor[3]) die letzteren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wodurch alles Glycerin in *Triacetin* übergeführt wird. Letzteres ist mit einer titrirten Natronlauge zu verseifen und deren Ueberschuſs mit $^1/_2$ bis $^1/_1$ Normalsalzsäure zurückzumessen. Dieses „*Acetinverfahren*“ kann auch zur *Prüfung von Fetten auf Mono- und Diglyceride* angewendet werden.

V. Planchon[4]) bestimmt das *Glycerin* in der Weise, daſs Er es in saurer Lösung mit Permanganat oxydirt, sowie die gebildete Kohlensäure auffängt und wägt: $C_3H_8O_3 + 7\,O = 3\,CO_2 + 4\,H_2O$.

Nach A. H. Allen[5]) läſst sich bei der Verseifung der Fette in alkoholischer Lösung der Alkohol nicht ohne Glycerinverlust verjagen. Er schlug daher vor, bei der *Glycerinbestimmung* nach Benedikt und Zsigmondy[6]) die Verseifung der *Fette* mit wässerigem Alkali in Druckflaschen vorzunehmen.

Ad. Jolles[7]) ersetzte bei obiger Methode das Kaliumpermanganat durch Seine bekannte alkalische Kaliummanganatlösung[8]), welche aber nach A. Filsinger[9]) für diesen Zweck ganz unbrauchbar ist.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 12. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1244 (Ausz.). — [3]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 480; Monatsh. Chem. 9, 521; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 460. — [4]) Compt. rend. 107, 246. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 520. — [6]) JB. f. 1885, 1956. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 521. — [8]) JB. f. 1887, 2386; dieser JB., S. 2559. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 123.

R. Williams[1]) fand, dafs zur *Prüfung der Carbolsäure des Handels*, speciell zur Wasserbestimmung, nur die Destillationsmethode von Beckurts[2]) befriedigende Resultate giebt. Bei der obigen Prüfung mufs auch auf Schwefelwasserstoff Rücksicht genommen werden. Williams lehrte auch die Ermittelung des Carbolsäuregehalts von *Desinfectionspulvern.*

Nach E. Ewell und A. W. Prescott[3]) enthält die käufliche *Salicylsäure* auch höhere Homologe, von der Darstellung aus roher Carbolsäure herrührend. Sie schlugen verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigungen vor. Bei der ersten wird mit $^1/_{100}$ Normalnatronlauge titrirt. 1 g reine *Salicylsäure* erfordert 726,3, 1 g *Oxytoluylsäure* dagegen 659,4 und 1 g *Oxyxylylsäure* 603,8 ccm der Titerflüssigkeit. Bei der zweiten Methode werden die Säuren in die entsprechenden Phenole übergeführt und die Wassermengen bestimmt, welche zugesetzt werden können, ohne dafs eine Trübung eintritt.

Zur alkalimetrischen Bestimmung der *Pikrinsäure* benutzt P. Kay[4]) den Umstand, dafs pikrinsaure Alkalien gegen *Phenolphtaleïn* reagiren.

H. Bornträger[5]) gab Anhaltspunkte zur Untersuchung des *Acetaldehyds.* Mit demselben Quantum rauchender Salpetersäure versetzt, bleibt reiner Aldehyd unverändert, bei Gegenwart von *Alkohol*, *Acetal*, *Amylalkohol* tritt dagegen heftige Zersetzung ein. Aldehyd bläut Jodkaliumstärkekleister und entfärbt Indigolösung. Acetal entfärbt *Fuchsinroth* und kann dadurch von Alkohol, Aldehyd, Amylalkohol und *Essigsäure* unterschieden werden. Zur Unterscheidung der Essigsäure von den anderen oben angeführten Substanzen dient *fuchsinschwefligsaures Natrium*, mit dem sie beim Kochen in Folge Aldehydbildung eine tief dunkelrothe Färbung giebt.

Bei der Bestimmung des *Acetons* im *Methylalkohol*, *Holzgeist* und *Rohaceton* giebt nach E. Hintz[6]) die von G. Krämer[7]) vor-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 826. — [2]) JB. f. 1887, 2445. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 328. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1249 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 1527 (Ausz.). — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 182. — [7]) JB. f. 1880, 1207.

geschlagene Methode (Ueberführung in Jodoform) nur dann gute Resultate, wenn der Acetongehalt nicht über 1,5 Proc. beträgt.

H. Heidenhain[1]) studirte die Bedingungen für die Goldenberg'sche[2]) Methode der *Weinsäurebestimmung*. Für deren Ausführung gab Er auf Grund der erhaltenen Resultate praktische Winke.

Auch N. v. Lorenz[3]) veröffentlichte eine analytische Begründung und Vervollkommnung der Goldenberg'schen[2]) *Methode*. Nach Seinen Versuchen giebt dieselbe in ihrer ursprünglichen Ausführung stets zu niedrige Resultate, indem die *Pectinstoffe* eine vollständige Fällung des *Kaliumditartrats* durch Alkohol verhindern. Er schlug ein abgeändertes Verfahren vor, das Er genau beschrieb.

Hiergegen führten Goldenberg und Geromont[4]) aus, dafs die *Pectinstoffe* nicht die vollständige Fällung des *Kaliumditartrats* verhindern, sondern bei Gegenwart von zu viel Essigsäure einen Theil der letzteren zurückhalten und dadurch die höheren Resultate bedingen, welche N. v. Lorenz (s. oben) nach Seiner modificirten Methode findet. Um den Einflufs der Pectinstoffe aufzuheben, schlagen Sie ihrerseits eine neue Methode vor, deren Pointe das Ausziehen der *weinsäure*haltigen Materialien mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ist. Die übrige Ausführung ist ähnlich wie bei der ursprünglichen Vorschrift.

R. Pribram[5]) machte Mittheilung über den Einflufs inactiver Substanzen auf die Rotation der *Weinsäure* und deren *polaristrobometrische Analyse*. Er berechnete aus Seinen Versuchen die Formeln, nach welchen die Rotation der Weinsäure durch Aceton, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure herabgedrückt wird. Mit Hülfe dieser Formeln läfst sich aus dem beobachteten Drehungswinkel der Gehalt einer Weinsäurelösung an den obigen inactiven Substanzen berechnen.

Th. Salzer[6]) benutzt zum *Nachweis von Weinsäure in*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 681. — [2]) Fresenius, JB. f. 1883, 1606. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 8. — [4]) Chem. Centr. 1888, 646 (Ausz.). — [5]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 460; Monatsh. Chem. 9, 485. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1244 (Ausz.).

Citronensäure eine Lösung von Kaliumdichromat. Einige Tropfen derselben geben mit reiner Citronensäure eine bleibende, weingelbe Färbung, während bei Anwesenheit von Weinsäure Reduction und Violettfärbung eintritt. Uebermangansaures Kali verhält sich ähnlich.

Zur Trennung und Bestimmung von *weinsauren* und *citronensauren Salzen* theilte J. S. Ward[1]) zwei Methoden mit, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze in Wasser und Methylalkohol beruhen.

M. H. Rau[2]) unterzog die verschiedenen Methoden der *Gerbstoffbestimmung* einer eingehenden Prüfung. Er kam zu dem Resultat, dafs vor allen Dingen alle diejenigen Methoden, welche auf der Fällung des Gerbstoffs mit Metallsalzen beruhen, für die Praxis werthlos sind; dafs die Löwenthal'sche[3]) Methode zwar übereinstimmende, einwurfsfreie Resultate aber erst dann giebt, wenn die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die verschiedenen Sorten von Gerbstoff genau bekannt ist. Die Methode von Hammer[4]) (Fällen des Gerbstoffs mit Gelatine, Bestimmung des specifischen Gewichts vor und nach der Fällung) hält Er am geeignetsten für die Praxis und verspricht eine Modification derselben mitzutheilen, welche ihre Fehler auf ein Minimum reducirt.

C. H. Collin und Benoist[5]) schlugen eine mafsanalytische Bestimmung des *Tannins* vor mittelst einer durch *Methylenblau, Nicholsonblau B B* oder *Blauschwarz K B 1* gefärbten *Gelatine*lösung. Die Gelatine erfordert zur Fällung eine unveränderliche Menge Tannin. Nach vollständiger Fällung tritt Entfärbung ein, indem beim Coaguliren der Gelatine sämmtlicher Farbstoff mit niedergerissen wird. Die Gelatinelösung wird mit einer Gerbstofflösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Andere organische Säuren, Salze u. s. w. sollen ohne Einflufs sein, mit Ausnahme der *Gallussäure*, wenn dieselbe in gröfserer Menge vorhanden

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 380. — [2]) Monit. scientif. [4] 2, 66. — [3]) JB. f. 1877, 1083; vgl. auch B. Hunt, JB. f. 1885, 1960. — [4]) JB. f. 1860, 679. — [5]) Monit. scientif. [4] 2, 364; Chem. News 57, 214.

ist. Durch Zusatz von Tanninlösung mit bekanntem Gehalt kann hier abgeholfen werden.

Gegen F. Simand[1]), welcher nach der Wiener gewichtsanalytischen Methode der *Gerbstoffbestimmung*[1]) in concentrirter und verdünnter Lösung ganz dieselben Resultate findet, wandte sich R. Koch[2]), welcher ausführte, dafs es absolut nicht gleichgültig sei, ob man 15, 30 oder gar 60 g *Rinde* oder *Extract* mit einem Liter Wasser auszieht resp. löst, indem sich, je concentrirter die Lösung ist, desto mehr schwer löslicher Gerbstoff ausscheide und der Bestimmung entziehe. — Derselben Ansicht ist v. Schröder[3]), der es entschieden für richtiger hält, in verdünnter Lösung zu arbeiten. Nach Ihm bildet auch die Gerbstoffabsorption durch das *Filtrirpapier* eine nicht unbedeutende Fehlerquelle.

Auch über die *Säurebestimmung in Gerbbrühen* setzten F. Simand[4]) und R. Koch[5]) Ihre Polemik fort.

Bei der *Bestimmung der Fettsäuren in Seifen* beschleunigt Samelson[6]) das Trocknen dadurch, dafs Er die durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren zuerst mit Alkohol und Aether behandelt.

Nach F. M. Horn[7]) sind die üblichen Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen in *Seifen* sehr ungenau. Er schlägt vor, zur Bestimmung der *Chloride* aus der wässerigen Seifenlösung die Fettsäuren durch Salpetersäure abzuscheiden und im Filtrat das Chlor zu bestimmen. Zur Ermittelung der *Carbonate* wird die vollständig getrocknete Seife mit absolutem Alkohol extrahirt, der Rückstand in Wasser gelöst und titrirt. Die *Sulfate* bestimmt man im salzsauren Auszug der Asche.

In der chemischen Fabrik Helfenberg[8]) beschränkt sich die *Untersuchung von Seifen* auf die Bestimmung des freien

---

[1]) F. Simand, JB. f. 1882, 1311, 1312; f. 1884, 1627; Simand und Weifs, JB. f. 1886, 1969; vgl. auch Procter, JB. f. 1887, 2448. — [2]) Dingl. pol. J. 268, 329. — [3]) Daselbst 269, 38, 82. — [4]) Daselbst 268, 280; vgl. Kohnstein und Simand, JB. f. 1886, 2198. — [5]) Dingl. pol. J. 268, 329; 269, 168; vgl. auch JB. f. 1887, 2449. — [6]) Chem. Centr. 1888, 503 (Ausz.). — [7]) Monit. scientif. [4] 2, 32. — [8]) Helfenb. Ann. 1888, 25.

Alkali's und der freien Säure. 1 g Seife wird in Wasser gelöst, der Rückstand mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit $^{1}/_{100}$ Normallauge, sowie Phenolphtaleïn titrirt. In den vereinigten, wässerigen Filtraten wird das freie Alkali durch Titriren mit $^{1}/_{100}$ Normalschwefelsäure ermittelt.

Als empfindliches *Reagens auf Acetanilid* (*Antifebrin*) schlug Th. Salzer[1]) den Chlorkalk vor. Dieser erzeugt in der salzsauren Lösung einen weifsen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst, aber nach einiger Zeit in glänzenden Nadeln auskrystallisirt. — Auch D. Vitali[2]) theilte verschiedene Farbreactionen des *Acetanilids* mit. Mit Chlorkalk und einem *Phenol*kryställchen entsteht eine blaue, allmählich intensiver werdende Färbung, mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure eine rothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser gelb und beim Erwärmen blutroth wird. Mit einem Kryställchen Kaliumnitrit und etwas concentrirter Salzsäure liefert das Acetanilid eine Gelbfärbung, die beim Erwärmen durch Grün in Blau übergeht. Der Verdunstungsrückstand wird durch Ammoniak lebhaft roth.

E. Ritsert[3]) empfahl zum Nachweis von *Phenacetin* eine dreiprocentige Chromsäurelösung, mit welcher ersteres eine rubinrothe Färbung giebt. — Zum Nachweis von *Antifebrin* im Phenacetin dient Ihm Chlorwasser; bei Gegenwart von Antifebrin entsteht hierdurch eine Blaufärbung, welche aber nach etwa fünf Minuten verschwindet und die rubinrothe Färbung des Phenacetins hervortreten läfst. — Auch C. Schwarz[4]) arbeitete über diesen Gegenstand und empfahl schliefslich die sogenannte *Indophenitinreaction*: 0,1 g *Antifebrin*, in 5 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 2 ccm Chlorkalklösung, sowie einem Tropfen Carbolsäure versetzt, giebt weder mit Ammoniak noch mit Salzsäure eine merkliche Farbenänderung. *Phenacetin*, in derselben Weise behandelt, liefert mit Ammoniak eine tiefblaue Färbung, die nach dem Uebersättigen mit Salzsäure roth wird.

Nach D. Lindo[5]) giebt *Antifebrin* beim Erhitzen mit

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1043 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 424 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 981, 1069 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1010, 1243 (Ausz.). — [5]) Chem. News 58, 51.

concentrirter Schwefelsäure *Sulfanilsäure*, welche mit Nitritlösung und *α-Naphtol*, *Thymol* oder *Carbolsäure* nachgewiesen werden kann [1]). — *Antipyrin* liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure eine purpurrothe Lösung [2]). — Aehnlich ist eine von B. Yacoubian [3]) vorgeschlagene Reaction auf *Antipyrin*. Er versetzt dessen alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit Schwefelsäure. Es entsteht eine lebhafte Rothfärbung und auf Zusatz von destillirtem Wasser ein grüner Niederschlag. Aether darf nicht zugegen sein.

Zur Untersuchung des *Sulfonals* machte L. Scholvien [4]) Angaben über dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften. — Vulpius [5]) zerreibt circa 0,1 g mit ebensoviel Cyankalium und erhitzt das Gemisch in einem trockenen Reagensglase. Dieses füllt sich mit einem dicken Nebel unter Entwickelung eines penetranten *Merkaptan*geruchs. Andere Schwefelverbindungen geben diesen charakteristischen Geruch nicht. — Nach E. Ritsert [6]) läfst sich das Cyankalium durch *Pyrogallussäure* und *Gallussäure* ersetzen.

Ueber den Nachweis von *Saccharin* wurde eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht. E. Bernstein [7]) schlug einerseits die Erzeugung einer noch näher zu untersuchenden, schwer löslichen Bromverbindung, andererseits der grünen Fluorescenz (*Fluorescinreaction*) vor, welche beim Erwärmen mit *Resorcin* und concentrirter Schwefelsäure entsteht. — Letztere Reaction ist nach S. C. Hooker [8]) werthlos, indem *Resorcin*, für sich allein mit Schwefelsäure behandelt, auf Zusatz von Wasser und Alkali auch schon fluorescirende Lösungen giebt. — Herzfeld und Reischauer [9]) empfahlen Schmelzen mit Salpeter, wobei sich Schwefelsäure bildet. — *Ferrocyankalium* giebt, wie Gravill [10]) mittheilte, mit *Saccharin*lösungen eine hellgrüne Färbung, unter

---

[1]) Vgl. P. Griefs, JB. f. 1878, 1047; C. Wurster, JB. f. 1886, 1916. — [2]) Vgl. E. Blumenbach, JB. f. 1886, 1983. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1281 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 664. — [5]) Chem. Centr. 1888, 809 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 951 (Ausz.). — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 167. — [8]) Ber. 1888, 3395. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 396. — [10]) Daselbst, S. 397.

Entwickelung einer geringen Menge von Blausäure. — R. Kayser[1]) schüttelt nach Zusatz von Schwefelsäure mit einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Petroläther aus. Vom Verdunstungsrückstande wird die eine Hälfte auf Salicylsäure geprüft, die andere gekostet. — D. Lindo[2]) dampft die Lösung mit Salpetersäure zur Trockne und setzt zum Rückstande einige Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in 50 procentigem Alkohol. Beim Erhitzen beobachtet man alsdann charakteristische blaue bis rothe Streifen, die beim Erkalten wieder verschwinden. — E. Alessandri[3]) entfärbt, nach eventueller Verjagung des Alkohols, mit Thierkohle, dampft auf die Hälfte ein, fällt das Saccharin mit Mercurinitrat, löst den Niederschlag in Alkohol, zersetzt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat und stellt mit dem Rückstande die bekannten Reactionen auf Saccharin an. — G. Bargioni[4]) stellte das bis jetzt über *Saccharin* Veröffentlichte zusammen und prüfte einige Methoden zum Nachweis desselben, speciell im *Wein* und im *Harn*.

J. N. Spence[5]) änderte die Asboth'sche[6]) Methode der *Stärkebestimmung* etwas ab.

Bei der *Stärkebestimmung in Getreidekörnern* erhielt Monheim[7]) nach Asboth[6]) zu hohe, die besten Resultate dagegen nach dem Verfahren von Lintner[8]).

Auch C. J. Lintner[9]) kam zu dem Schlufs, dafs die Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden (Asboth[6]) zur *quantitativen Stärkebestimmung* nicht geeignet sind, indem sie wechselnde Mengen der Basis enthalten. — Dagegen erhielt F. Seyfert[10]) mit dem Asboth'schen[6]) Verfahren bei ganz genauer Einhal-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 936 (Ausz.). — [2]) Chem. News 58, 51, 155. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1402 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1401 (Ausz.). — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 77. — [6]) JB. f. 1887, 2464. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 65, 401. — [8]) In den JB. nicht übergegangen; 3 g Getreidemehl werden mit 50 ccm Wasser in einem Druckfläschchen im Paraffinbade vier Stunden lang auf 135 bis 140° erhitzt, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 200 ccm verdünnt, durch dreistündiges Erhitzen mit 20 ccm Salzsäure im Wasserbade invertirt und mit Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt; vgl. auch Zipperer, JB. f. 1886, 1974. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 232. — [10]) Daselbst, S. 126.

tung der Vorsichtsmafsregeln, insbesondere bei stets gleicher Alkoholstärke, übereinstimmende Resultate.

N. B. Stokes [1]) beschrieb Bildung und Eigenschaften der *Jodstärke* und wandte sich gegen die Ansicht von F. Mylius [2]), dafs zur Bildung derselben aufser Jod auch Jodwasserstoff erforderlich sei.

Auch Ch. M. van Deventer [3]) machte Studien über diesen Gegenstand; Er fand, dafs ein sehr grofser Ueberschufs von Alkali die Blaufärbung verhindert, während Kohlensäure die Reaction eher begünstigt als nachtheilig beeinflufst. — Nach F. Seyfert [4]) kommt gleichfalls in der *Jodstärke* das Jod nicht in Form von Jodwasserstoff vor. Ferner ist das Verhältnifs von Jod zu Stärke ein constantes, indem die Jodstärke stets 18,56 Proc. Jod enthält. Seyfert gründete hierauf eine Methode zur *quantitativen Bestimmung der Stärke*, indem Er die letztere verkleistert, mit concentrirter Salzsäure und Jodlösung schüttelt und das überschüssige Jod zurücktitrirt. Des Weiteren ist von Interesse, dafs sich, entgegen der seitherigen Ansicht, die Stärke bei 110° ohne Zersetzung trocknen läfst.

Anläfslich der Untersuchung von *Malzextract* geben die Helfenberger Annalen [5]) eine Vorschrift zur *Bestimmung von Dextrin* und *Diastase* neben *Maltose.*

L. Crismer [6]) empfahl das *Safranin* als neues *Reagens auf Traubenzucker*. Mischt man 2 bis 3 ccm einer einprocentigen Safraninlösung mit einigen Tropfen einer einprocentigen Zuckerlösung und 2 bis 3 ccm zehnprocentiger Natronlauge, so tritt bei 60 bis 65° Entfärbung und milchige Trübung ein. An der Luft bildet sich der Farbstoff zurück. *Harnsäure*, *Kreatin*, *Chloral*, *Chloroform*, *Wasserstoffsuperoxyd* und *Hydroxylaminsalze*, welche sämmtlich die Fehling'sche Lösung reduciren, entfärben Safranin nicht. Die Reaction kann mit Vortheil zum *Nachweis von diabetischem Harn* benutzt werden.

---

[1]) Chem. News 56, 212; 57, 183. — [2]) JB. f. 1887, 2263. — [3]) Chem. Centr. 1888, 424 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 15, 126. — [5]) Helfenb. Ann. 1888, 17. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1510 (Ausz.).

Nach M. Jodlbauer[1]) läfst sich die alkoholische *Gährung* zur *Zuckerbestimmung* anwenden, indem die Menge der entwickelten Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen constant ist. Die Menge der zugesetzten Hefe darf nicht über 50 Proc. betragen, die günstigste Temperatur ist 34°, die günstigste Concentration 8 Proc. *Rohrzucker* und wasserfreie *Maltose* liefern 49,04, *Dextrose* 46,54 Proc. Kohlensäure.

Wie Grehant und Quinquaud[2]) ausführten, leidet die obige Bestimmung der *Glucose* durch Vergährung an dem Fehler, dafs die *Hefe* für sich allein schon, sogar bei Abwesenheit von Sauerstoff, Kohlensäure entwickelt. Dieser Fehler kann dadurch vermieden werden, dafs man stets einen Controlversuch mit der gleichen Menge Hefe und destillirtem Wasser macht. Dann ist die Methode genau und auch zur Untersuchung *thierischer* Flüssigkeiten geeignet.

R. Gedult[3]) vermeidet bei der *Bestimmung reducirender Zucker* das Filtriren und Reduciren des ausgeschiedenen *Kupferoxyduls* dadurch, dafs er es mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung behandelt: $Ag_2Cl_2 + Cu_2O = Ag_2 + CuO + CuCl_2$, und das entstandene Kupferchlorid mit Silbernitratlösung titrirt. Als Indicator dient eine polirte *Kupferplatte*, auf welcher ein Tropfen der Lösung einen graublauen Fleck hervorruft, sobald dieselbe überschüssiges Silber enthält.

H. Causse[4]) machte den Vorschlag, bei der *mafsanalytischen Zuckerbestimmung* mit Fehling'scher Lösung der letzteren etwas *Ferrocyankalium* zuzusetzen, welches auf die Bestimmung selbst ganz ohne Einflufs ist. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so bringt jeder einfallende Tropfen der Zuckerlösung einen Niederschlag von Kupferoxydul hervor, der sich sofort wieder löst, indem gleichzeitig die blaue Farbe schwächer wird, bis man zuletzt eine ganz klare, farblose Lösung hat. Sobald der Kolben vom Feuer genommen wird, bräunt sich die Flüssigkeit und scheidet einen noch näher zu untersuchenden Körper aus. Die

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 769 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 106, 1249. — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 62. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 50, 625.

Methode würde den Vortheil haben, dafs die Temperatur während der Titrirung stets dieselbe wäre, indem man nicht nöthig hätte, den Niederschlag absitzen zu lassen, um vollständige Entfärbung constatiren zu können.

R. Pribram[1]) studirte den Einflufs inactiver Substanzen, wie *Aceton*, *Harnstoff*, Phosphate etc., auf die *polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers* und machte darauf aufmerksam, dafs bei der Prüfung von *Harn* auf Traubenzucker durch Polarisation ein geringer Zuckergehalt durch inactive Substanzen ganz verdeckt werden kann.

P. Macquaire[2]) fand, dafs durch Bleiessig das *Drehungsvermögen von Zuckerlösungen* vermindert wird. — Nach J. Weisberg[3]) gilt dies nur für alkoholische, nicht aber für wässerige Lösungen.

Nach A. Ihl[4]) ist das *Methylenblau* ein vorzügliches Mittel zur *Prüfung des Rübenzuckers* auf seine Reinheit. Eine mit Sodalösung vermischte Lösung von reinem Rübenzucker entfärbt Methylenblau auch beim Kochen nicht, dagegen tritt bei Gegenwart von ganz geringen Mengen *Invertzucker*, *Traubenzucker*, *Dextrin* etc. Entfärbung ein. — Dies bestätigten auch J. Weisberg[5]) und A. Wohl[6]), welche genaue Vorschriften für die Anstellung der Reaction gaben; Ersterer empfiehlt als Ergänzung die Probe mit Soldaini'schem *Reagens*[7]), das schon Degener und Schweitzer[8]), Bodenbender und Scheller[9]), sowie neuerdings auch E. Parcus[10]) zum *Nachweis von Invertzucker neben Rohrzucker* vorgeschlagen haben.

Ch. Liesse[11]) isolirte aus *Rübenzuckern* eine Gruppe von organischen Nichtzuckerverbindungen, welche sich schon bei 65° zersetzen. Er schliefst daraus, dafs die gewöhnliche *Wasserbestimmung* zu hohe Resultate giebt und verlangt, dafs dieselbe durch Erhitzen in der Luftleere bei 60° ausgeführt wird. —

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 375; Monatsh. Chem. 9, 395; Ber. 1888, 2599. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1249 (Ausz.). — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 202 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 619 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 739 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1876, 1033. — [8]) JB. f. 1886, 1973. — [9]) JB. f. 1887, 2462. — [10]) Chem. Centr. 1888, 1041, 1632 (Ausz.). — [11]) Daselbst, S. 348 (Ausz.).

Diese Schlufsfolgerung ist nach H. Courtonne[1]) übereilt. Er hält eine Bräunung ohne Zersetzung für möglich und will die alte Methode beibehalten wissen, da es für die Werth- und Preisberechnung gleichgültig ist, was man unter Gewichtsverlust bei 110° versteht.

F. Strohmer[2]) schrieb über Aschenbestimmung in *Rohzuckern* behufs Ermittelung des Rendements. — Zu letzterem Zweck theilten auch R. Nasini und V. Villavecchia[3]) eine neue Methode mit.

G. Lotmann[4]) änderte die Scheibler'sche[5]) Methode zur *Bestimmung der Raffinose* (Extraction durch mit reinem Zucker gesättigten Methylalkohol), welche nach Seinen Versuchen fast immer zu hohe Resultate giebt, ab. — C. Scheibler[4]) verwahrte sich entschieden gegen diese „Verbesserung" Seiner Methode, über die Er weitere Mittheilungen versprach.

E. Preufs[6]) hat Tabellen ausgearbeitet für die quantitative Bestimmung des *Invertzuckers* und der *Raffinose* mittelst der Kupfermethode, ferner eine besondere Tabelle für die Bestimmung des *Invertzuckers neben Saccharose* mittelst des Soldaini'schen Reagenses[7]). Wenn auch die Kupfermethode nicht zur Bestimmung von Zucker und Raffinose neben einander benutzt werden kann, so giebt sie doch eine Controle für den auf optischem Wege ermittelten Gehalt an diesen beiden Körpern.

Auch R. W. Bishop[8]) veröffentlichte ausführliche Untersuchungen über die Bestimmung der *zuckerhaltigen Substanzen*. Er fand, dafs bei gleicher Einwirkungszeit und Concentration die *Schwefelsäure* ein gröfseres *Inversionsvermögen* besitzt als die *Salzsäure*, dafs dagegen die letztere für die Verzuckerung des *Dextrins* vorzuziehen ist. Bei längerem Kochen wird die *Lävulose* durch die Säuren stark angegriffen, so dafs schliefslich sogar die Links- in Rechtsdrehung übergehen kann.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 348 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1249 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 812 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 647 (Ausz.). — [5]) Vgl. Chem. Centr. 1887, 5; in den JB. nicht übergegangen. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1246 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1876, 1033. — [8]) Monit. scientif. [4] 2, 641.

A. Herzfeld[1]) stellte das Wesentlichste über die Clerget'sche[2]) Methode zur *Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker*, speciell in *Melassen*, zusammen. Die Hauptsache ist nach Ihm die genaue Inversion, sowie die sorgfältige Einhaltung der Temperatur (20°) bei der Polarisation. — Auch Fr. Herles[3]), sowie A. Wohl[4]) schrieben über die Clerget'sche[2]) Methode, welche Ersterer etwas abänderte. — R. Creydt[5]) führte aus, dafs bei der *Inversionsmethode* verschiedene Resultate erhalten werden, wenn nicht die Zuckerlösung auch vor dem Invertiren stets dasselbe Volumen hat. Er schlug vor, das halbe Normalgewicht in 50 ccm Wasser zu lösen, mit 5 ccm 28procentiger Salzsäure fünf Minuten lang anzuwärmen und zehn Minuten lang bei 67 bis 70° auf dem Wasserbade zu erhalten. Nach dem Erkalten wird zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt. Für diesen Fall fand Er den genauen Werth für 100° Rechtsdrehung zu — 34,2° und berechnete daraus die Formel $Z = \frac{100\,S}{144 - 0,5\,T}$, worin Z den Zuckergehalt, S die Summe der Polarisation vor und nach der Inversion unter Vernachlässigung des negativen Vorzeichens der zweiten Ablesung und T die Temperatur bedeutet. Auch Seine *Raffinoseformeln*[6]) änderte Er dem entsprechend ab in $Z = \frac{D - 0,493\,A}{0,831}$ und $R = \frac{A - Z}{1,57}$. — A. Herzfeld[7]) hält diese Formeln, sowie die obige Vorschrift für ganz falsch. Auf das halbe Normalgewicht müssen mindestens 70 ccm Wasser angewendet werden. Dann erhält man stets den Werth — 32,66° für 100° Rechtsdrehung. — Zu diesem Werth gelangte auch J. Dammüller[8]), welcher ebenfalls eine genaue Vorschrift zur Inversion gab und das halbe

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 307 (Ausz.). — [2]) In den JB. nicht übergegangen; die Ablenkung wird vor und nach dem Invertiren gemessen; vgl. Creydt, JB. f. 1886, 1973; Landolt, Zeitschr. angew. Chem. 1888, 131. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 438 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 1248 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 437 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1886, 1974. — [7]) Chem. Centr. 1888, 438 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 438 (Ausz.). — [8]) Chem. Centr. 1888, 1248 (Ausz.).

Molekulargewicht in 75 ccm Wasser löst. — Dagegen fand F. Wolf[1]) die Richtigkeit des Verhältnisses + 100 : — 32,4 wiederholt bestätigt. Bei der Untersuchung von *Elutionsproducten* giebt nach Seinen Erfahrungen weder die Formel von Clerget[2]), noch die von Creydt[2]) richtige, die Titrirung dagegen noch die glaublichsten Resultate.

Die Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz vom 9. Juli 1887[3]) enthalten in den Anlagen beachtenswerthe Angaben über die Untersuchung von *Zucker*. Es wird eine genaue Anleitung gegeben zur Gehaltsbestimmung von *Syrupen* und *Melassen*, zum Nachweis von *Stärkezucker*, zur Prüfung fester Zucker auf *Raffinose* und zur Ausführung der *Polarisation*.

A. L. Brociner[4]) berichtete über einige *Reactionen von Alkaloïden*. *Apomorphin* giebt mit einer Lösung von *Kaliumfluorniobat* in concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe, sehr intensive Färbung, welche auf Zusatz von Wasser ockerfarbig wird. *Morphin* liefert eine ähnliche, aber schwächere Färbung. *Narcotin* bildet mit concentrirter, mit trockenem Chlorgas gesättigter Schwefelsäure eine schön violette Färbung, die schnell in Weinroth, dann in Gelb übergeht und beim Kochen roth wird. *Narceïn* giebt mit demselben Reagens eine olivengrüne Färbung, welche allmählich blau wird unter Bildung rother Streifen. *Brucin* wird roth wie mit Salpetersäure.

W. Lenz[5]) unterwarf sämmtliche bekannten Methoden der *Chininprüfung* einer vergleichenden Untersuchung. Vor Allem setzte Er den Schmelzpunkt und das specifische Drehungsvermögen sämmtlicher *Chinaalkaloïde* sehr genau fest. Die *Tetrasulfatprobe*[6]) mit einer Abänderung von Lenz giebt die besten Resultate. Im Uebrigen mufs auf das umfangreiche Original verwiesen werden.

Auch C. Hielbig[7]) gab einen systematischen Gang an zur Prüfung des *schwefelsauren* und *salzsauren Chinins* der Apo-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1246 (Ausz.). — [2]) Siehe die vorige Seite. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 561, 592, 619. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1294 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 549. — [6]) Vgl. E. de Vrij, JB. f. 1887, 2455. — [7]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 257.

theken. Nach den angeführten Methoden soll noch 1 Proc. *Chinidin*, $^1/_2$ Proc. *Cinchonidin* und 1 Proc. *Cinchonin* nachgewiesen und bestimmt werden können.

E. A. Ruddiman[1]) schlug verschiedene Verbesserungen der Kerner'schen[2]) Methode der *Chininbestimmung* vor, welche letztere bekanntlich von L. Schäfer[3]) für ganz unbrauchbar erklärt wurde.

Den Nachweis von Essigsäure in *Morphin*salzen lehrte G. St. Johnson[4]).

E. Dieterich und G. Barthel[5]) bestimmten nach der früher von Ihnen[6]) angegebenen Methode den *Morphin*gehalt einer Reihe von *Rauchopium*sorten. Die Bestimmung des Krystallwassers bei 100° bedingt nach Ihren Versuchen einen Gewichtsverlust von über 6 Proc. und empfehlen Sie daher Trocknen bei 40 bis 50°.

Eine empfindliche *Morphinprobe* wurde von J. L. Armitage[7]) mitgetheilt. Mit *Eisenchlorid* geben Morphinsalze neben einer bläulichgrünen Färbung Eisenchlorür, welches letztere noch in sehr starker Verdünnung durch Ferricyankalium nachgewiesen werden kann. — S. J. Hinsdale[8]) arbeitete auf Grund dieser Reaction eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung des *Morphingehalts im Opium* aus.

Auch A. Kremel[9]) gab eine Vorschrift zur *Untersuchung von Opiumextract.*

E. F. Teschenmacher und J. D. Smith[10]) unterzogen die seither üblichen Methoden zur *Bestimmung des Morphingehalts im Opium* einer meist abfälligen Kritik und schlugen zum Schlufs als einzig richtig folgendes Verfahren vor: Der wässerige Auszug des Opiums wird zur Syrupdicke eingedampft, mit Aether, Alkohol und Ammoniak behandelt und unter öfterem Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen. Danach mufs der Niederschlag ab-

---

[1]) Chem. News 58, 202, 216, 226. — [2]) JB. f. 1862, 619; f. 1880, 962; f. 1887, 2456. — [3]) JB. f. 1887, 2456. — [4]) Chem. News 57, 83. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1044 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1887, 2458. — [7]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 761. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1311 (Ausz.). — [9]) Am. Chem. J. 10, 247. — [10]) Chem. News 57, 93, 103, 244.

gesaugt, sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Benzol extrahirt werden. Der Rückstand ist zu wägen und dann noch durch Titriren mit Salzsäure und Lackmus das Morphin zu bestimmen. — Eine von dieser etwas abweichende Methode, welche von W. R. Williams[1]) vorgeschlagen wurde, giebt nach Teschenmacher und Smith[2]) falsche Resultate. — D. B. Dott[3]) fand das Urtheil von Teschenmacher und Smith (s. oben) über die seitherigen Methoden zu absprechend, indem z. B. die Vorschrift der englischen Pharmakopöe[4]) für pharmaceutische Zwecke vollständig genüge. Dagegen empfahl Er für genaue Analysen das vorstehende Verfahren.

Auch Ch. M. Stillwell[5]) machte noch einige Bemerkungen zur *Opiumanalyse.*

Die Kifsling'sche[6]) Methode zur Bestimmung des *Nicotins in Tabaksextracten* hat J. Biel[7]) in der Art abgeändert, dafs Er den Extract im Wasserdampfstrome mit gelöschtem Kalk destillirt, bis das Destillat keine Reaction auf Alkohol mehr zeigt. Dasselbe wird alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Im Verdunstungsrückstande kann das Nicotin durch Auflösen in $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure und Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmt werden.

J. Kossakowsky[8]) modificirte die Lindo'sche[9]) *Santoninreaction.*

Zum *Nachweis von Solanin* benutzt E. Wothschall[10]) eine Lösung von *Ammoniummetavanadat* in Schwefelsäure. Beim Betupfen damit geben solaninhaltige Objecte eine vom Rande aus allmählich eintretende, schön carmin- bis purpurrothe Färbung, die alsbald in Braun übergeht, welches purpurn und später violett wird.

---

1) Chem. News 57, 134; 58, 27. — 2) Daselbst 57, 244. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 19, 82. — 4) Vgl. Paul, JB. f. 1887, 2457. — 5) Am. Chem. J. 10, 164; vgl. auch JB. f. 1886, 1976; f. 1887, 2457. — 6) JB. f. 1882, 1335; f. 1883, 1630; f. 1884, 1630; f. 1885, 1961. — 7) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 3. — 8) Daselbst, S. 161; Chem. Centr. 1888, 1243 (Ausz.). — 9) JB. f. 1877, 1086. — 10) Chem. Centr. 1888, 1057 (Ausz.).

N. Obolonki[1]) gab Winke für den Nachweis von *Colchicin in Leichen*. Nieren, Harnblase und Harn sind dafür die günstigsten Objecte.

Chemisch-gerichtliche Untersuchungen über acute *Cocaïn-Vergiftung* publicirte W. Mussi[2]). Das *Cocaïn* wird im Organismus rasch zerstört.

Die *densimetrische Methode der Eiweifsbestimmung* (Ermittelung des specifischen Gewichts vor und nach der Ausfällung) giebt nach Huppert und Zahor[3]) keine genauen Resultate und wird nur zu Schätzungen mit Vortheil angewendet.

J. Sebelien[4]) machte Studien über die analytische Bestimmung der *Eiweifskörper* mit besonderer Berücksichtigung der *Milch*. Lösungen von *Caseïn*, *Lactalbumin* und *Ovalbumin* lassen sich durch Kupfervitriol vollständig fällen, ebenso durch *Gerbsäure* und *Phosphorwolframsäure*, falls genügend Salze vorhanden sind. Dagegen werden die *Peptone* und *Albumosen* durch Gerbsäure nur sehr unvollständig gefällt, besser durch Phosphorwolframsäure. Zur Trennung von *Caseïn und Lactalbumin* kann man schwefelsaure Magnesia oder Chlornatrium benutzen, welche das erstere vollständig niederschlagen; das *Lactalbumin* wird alsdann im Filtrat durch Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure gefällt.

J. König[5]) gab Anleitung zur Werthbestimmung der *Handelspeptone*. Er wünscht eine einheitliche, internationale Untersuchungsmethode festgesetzt. — Auch G. Bodländer[6]) schrieb über diesen Gegenstand.

A. P. Smith[7]) sowie auch J. H. Stebbins[8]) verbreiteten sich über die *Untersuchung von Pepsinproben*.

A. Cramer[9]) wies nach, dafs bei der *Bestimmung des Glycogens* die optische Methode von Külz[10]) an Genauigkeit kaum hinter der gewichtsanalytischen zurückbleibt.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 428 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1599 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 467. — [4]) Daselbst 13, 135. — [5]) Dingl. pol. J. **268**, 44. — [6]) Daselbst, S. 45; vgl. auch JB. f. 1886, 2002. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1284 (Ausz.). — [8]) Daselbst. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 259. — [10]) JB. f. 1881, 1213.

Im Anschlufs an die Arbeit von O. N. Witt[1]), sowie eine im Moniteur scientifique[2]) erschienene Publication stellte auch E. Weingärtner[3]) Tabellen zur Untersuchung der im Handel vorkommenden künstlichen *Farbstoffe* zusammen und berücksichtigte dabei ferner die in Wasser unlöslichen und pastenförmigen. In Gemeinschaft mit Zetter[4]) hat Er diese Tabellen später noch weiter ausgearbeitet.

R. Lepetit[5]) stellte ausführliche Tabellen der Reactionen zusammen, welche zum Nachweis von *Farbstoffen* auf der Faser dienen können. Als Gruppenreagentien werden Schwefelsäure von 66° B., Salzsäure von 21° B., zehnprocentige Natronlauge, concentrirte Salpetersäure, sowie eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür angewendet. In einer späteren Mittheilung setzte Er[6]) die Erörterungen über diesen Gegenstand fort.

W. Fox[7]) erhob verschiedene Einwände gegen eine von Th. B. Warren[8]) angegebene Methode zur *Analyse gemischter Farben*. Er empfahl seinerseits, die Farben mit Salzsäure oder Salpetersäure zu extrahiren. Auf dem Filter bleiben das Oel und das Unlösliche, welche verbrannt werden. Zur Bestimmung des *Oels* wird der *Farbstoff* mit Aether extrahirt. — Th. B. Warren[9]) trat dem entgegen, indem Er zunächst eine Behandlung der Farben mit Salpetersäure vollständig verwirft, weil die Oele dadurch verändert werden. Wenn keine Trennung der einzelnen Farbstoffe verlangt wird, so kann Sein Verfahren sehr abgekürzt werden: Der Farbstoff wird mit *Schwefelkohlenstoff* gemischt und dann mit *Chlorschwefel* versetzt. Destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab, so trocknet der Rückstand sofort ein und kann pulverisirt, sowie zur Bestimmung von *Petroleum*, *Harz* und verändertem *Oel* mit Schwefelkohlenstoff extrahirt werden.

---

1) JB. f. 1886, 1989. — 2) JB. f. 1887, 2469. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 232. — 4) Monit. scientif. [4] 2, 843. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 545. — 6) Gazz. chim. ital. 18, 540. — 7) Chem. News 57, 11 (Corresp.). — 8) In den JB. nicht übergegangen; vgl. Th. B. Warren: Analyse gemischter Oele, diesen JB., S. 2591. — 9) Chem. News 57, 31 (Corresp.).

Zur *Werthbestimmung von Indigo* mischt Ch. Rawson[1]) 1 g desselben mit dem gleichen Gewicht Glaspulver, erwärmt mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure eine Stunde auf 90°, löst die gebildete *Indigoschwefelsäure* in Wasser und titrirt mit Chamäleonlösung, deren Titer empirisch mit reinem *Indigotin* gestellt wurde, bis zur reinen Gelbfärbung.

Derselbe[2]) gab ein Verfahren an zur *Nachweisung und Bestimmung von Magentaroth in Pflanzenfarben*, speciell in *Orseille* und *Persio.*

Endlich gründete Derselbe in Gemeinschaft mit E. Knecht[3]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung einiger Theerfarben, hauptsächlich *Naphtolgelb S*, *Pikrinsäure* und mehrerer *Azofarben* darauf, daſs das sogenannte *Nachtblau* mit jenen Körpern ganz unlösliche Niederschläge giebt.

F. König[4]) prüfte *Obstconserven* auf *künstliche Farbstoffe* und konnte in vielen Fällen *Ponceauroth* nachweisen.

L. Cavedoni[5]) lehrte die Untersuchung der *Farbstoffe in Nudeln.*

C. Wurster[6]) benutzt sein *„Tetrapapier“* [7]) zur *quantitativen Schätzung des Ozons* in Flüssigkeiten und in der Luft. Auf Grund Seiner Untersuchungen verschiedener *Pflanzen* kam Er zu dem Schluſs, daſs das *Wasserstoffsuperoxyd* in den Pflanzen eine wichtige Rolle spielt. — Dies wurde von Th. Bokorny[8]) lebhaft bestritten, hauptsächlich im Hinweis auf eine von Ihm und Löw[9]) veröffentlichte Arbeit über *Silberabscheidung in lebenden Zellen*, welche nicht durch Wasserstoffsuperoxyd, sondern durch *„actives Albumin“* bewirkt werde.

Zur *Untersuchung von Gewürzpulvern* rührt E. Borgmann[10]) 1 g derselben mit 10 ccm Wasser an und gieſst rasch auf einen unglasirten Porcellanteller. Das Wasser wird abgesaugt, die

---

1) Monit. scientif. [4] 2, 415. — 2) Chem. News 57, 165. — 3) Chem. Centr. 1888, 1106 (Ausz.). — 4) Staz. sperim. agrar. 15, 257. — 5) Chem. Centr. 1888, 1593 (Ausz.). — 6) Ber. 1888, 921, 1525. — 7) Vgl. JB. f. 1886, 1907. — 8) Ber. 1888, 1100, 1848. — 9) Pringsh. Jahrb. wiss. Bot. 17, 2. — 10) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 31.

einzelnen Theilchen des Pulvers bleiben von einander getrennt haften und lassen sich bequem mit der Lupe betrachten.

M. Gillet[1]) lehrte den Nachweis einer Verfälschung von *Pfeffer* mit Olivenkernpulver mittelst Jodtinctur.

L. Cavedoni[2]) gab eine Vorschrift zur Bestimmung der *Alkaloïde* in *Blättern*, *Samen*, *Wurzeln*, *Rinden*, *Hölzern* etc., sowie in *Extracten* und führte diesbezügliche Analysen an.

Zum raschen Nachweis von *Eisen* in *Oelen*, speciell im *Türkischrothöl*, schüttelt B. Emde[3]) eine abgemessene Menge derselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Ferrocyankalium zugesetzt sind, und dann mit Aether. Die beiden Schichten trennen sich rasch und an der Berührungsstelle bildet sich eine mehr oder weniger starke Schicht von Berliner Blau, welche alles Eisen enthält.

H. Hager[4]) versetzt zur *Prüfung ätherischer Oele* auf einen *Alkohol*gehalt[5]) eine etwa 4 cm hohe Wasserschicht in einem Reagircylinder mit vier bis acht Tropfen des Oels und wendet das Glas dreimal sanft um. Eine starke Trübung zeigt die Gegenwart von Alkohol an. Zur quantitativen Bestimmung des letzteren benutzt Er *Glycerin*, welches aus dem Oel nur den Alkohol aufnimmt.

Eck[6]) empfahl zur *Prüfung der ätherischen Oele* eine sehr verdünnte, alkoholische Jodlösung. Dieselbe wird durch *Ingwer-*, *Wachholderbeer-*, *Pfeffer-*, *Bergkressen-* und *Muskatöl* entfärbt, durch die meisten anderen Oele dagegen nicht.

Die von L. Storch[7]) zum Nachweis von *Harzöl* in *Mineralschmierölen* angegebene Reaction (rothviolette, in Braun übergehende Färbung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure) ist für *fette Oele* wegen des häufigen *Cholesterin*gehalts nicht anwendbar. — Dagegen läſst sich nach Holde[8]) in diesem Falle, und natürlich auch für *Mineralöle*, eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,53 verwenden, welche bei Gegenwart

1) Bull. soc. chim. [2] 50, 173. — 2) Chem. Centr. 1888, 1597 (Ausz.). — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 352. — 4) Chem. Centr. 1888, 1512 (Ausz.). — 5) Vgl. P. Carles, JB. f. 1886, 1993. — 6) Monit. scientif. [4] 2, 1394. — 7) JB. f. 1887, 2774. — 8) Chem. Centr. 1888, 952 (Ausz.).

von *Harzöl* eine violette Färbung damit giebt. Bei Mineralölen, welche durch die Schwefelsäure dunkel gefärbt werden, wird ein alkoholischer Auszug geprüft.

Nach Th. Morawski[1]) läfst sich die von Storch[2]) angegebene Reaction auch mit Vortheil zum Nachweis von *Fichtenharz* in *Papier*, *Seifen*, *Wachs* u. s. w. anwenden.

W. Peters[3]) veröffentlichte kritische Studien über die Prüfung der *vegetabilischen Oele*, hauptsächlich des *Oliven*- und *Mandelöls* auf Verfälschungen. Er stellte zunächst die umfangreiche Literatur hierüber zusammen und gab dann auf Grund eigener Versuche Anhaltspunkte für den *Nachweis von Cotton-, Lein-, Ricinus-, Mohnöl, Coniferenölen, Erdnufs-, Sesam-, Pfirsichkernöl* im *Mandel-* und *Olivenöl*.

G. Bizio[4]) betonte wiederholt[5]) die Unzuverlässigkeit der von E. Becchi[6]) angegebenen Methode zum Nachweis von *Baumwollsamenöl* im *Olivenöl* (Reduction einer alkoholischen Silbernitratlösung), indem manche ganz reine Olivenöle die Reaction geben, während sie andererseits sogar bei manchen Baumwollsamenölen ausbleibt. — E. Becchi[7]) gab zu, dafs beim *Ranzigwerden* von Olivenölen die Reaction versagen kann, doch trete sie auf Zusatz von *Colzaöl* sofort wieder hervor. — F. Jean[8]), sowie E. Milliau[9]) änderten die ursprüngliche Becchi'sche[6]) Vorschrift etwas ab; Ersterer setzt aufser der alkoholischen Silbernitratlösung eine Lösung von *Rapsöl* in Amylalkohol hinzu; Letzterer betonte, dafs die Prüfung nicht mit dem Oel selbst, sondern mit den abgeschiedenen Fettsäuren vorzunehmen sei, in welchem Falle sich noch 1 Proc. Baumwollsamenöl nachweisen lasse. Werden die Fettsäuren mit zuckerhaltiger Salzsäure geschüttelt, so zeigt sich *Sesamöl* durch eine blutrothe Färbung an.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1630 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2474. — [3]) Arch. Pharm. 26, 857, 905. — [4]) Chem. Centr. 1888, 873 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1885, 1969. — [6]) JB. f. 1884, 1667; f. 1887, 2473. — [7]) Staz. sperim. agrar. **15**, 154. — [8]) Chem. Centr. 1888, 425 (Ausz.). — [9]) Daselbst, S. 1297 (Ausz.); J. pr. Chem. [5] 18, 170; Compt. rend. **106**, 550; Monit. scientif. [4] 2, 366.

E. Hirschsohn[1]) versetzt zum Nachweis des *Baumwollsamenöls* in *Oliven-*, *Rüb-*, *Mohn-*, *Ricinus-*, *Sesam-* und *Sonnenblumenöl* 3 bis 5 ccm der Probe mit sechs bis zehn Tropfen einer Lösung von 1,0 g krystallisirtem Goldchlorid in 200 ccm Chloroform und taucht das Glas etwa 20 Minuten in kochendes Wasser. Noch 1 Proc. Baumwollsamenöl giebt sich durch eine Rosafärbung zu erkennen.

Nach R. Brullé[2]) werden zum *Nachweis von Verfälschungen im Olivenöl* 10 ccm desselben mit 2 ccm Salpetersäure und 0,19 g *Eieralbumin* geschüttelt. Reines Olivenöl zeigt dabei eine gelbgrüne Farbe, bei Zusatz von (mindestens 5 Proc.) *Körnerölen* ist die Farbe bernsteingelb bis dunkelorange.

P. Zipperer[3]) empfahl *zuckerhaltige Salzsäure*[4]) zum Nachweis von *Sesamöl* in *Cacaobutter*.

F. M. Horn[5]) bestimmte die Constanten des Oels der Samen von *Jatropa Curcas*.

Zur Bestimmung des *Senföls*, speciell im *Senfpapier* (*Charta sinapis*), destillirt man in der chemischen Fabrik Helfenberg[6]) letzteres mit Wasser, fängt das Destillat in Ammoniak auf (wobei sich *Thiosinamin* bildet), verdünnt und fällt mit Silbernitrat. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Schwefelsilbers giebt, mit 0,4301 multiplicirt, das entsprechende Gewicht Senföl. — Analog ist eine von O. Förster[7]) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des *Senföls* in *Cruciferensamen*, nur fällt Er das *Thiosinamin* mit Quecksilberoxyd.

Zur *quantitativen Bestimmung der trocknenden Oele* benutzt Th. B. Warren[8]) den Umstand, dafs dieselben durch *Chlorschwefel* in eine harte, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse verwandelt werden. Um die Reaction auch zur *Untersuchung gemischter Oele* anwenden zu können, wird das durch Chlorschwefel erhaltene Coagulum in mäfsig concentrirter, alkalischer

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 721. — [2]) Compt. rend. 106, 1017. — [3]) Chem. Centr. 1888, 199 (Ausz.). — [4]) Vgl. Archbutt, JB. f. 1886, 1998; Milliau, siehe vorige Seite. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 163. — [6]) Helfenb. Ann. 1888, 11. — [7]) Landw. Vers.-Stat. 35, 309. — [8]) Chem. News 57, 26; 58, 15; vgl. JB. f. 1887, 2474.

Lösung gekocht, der Rückstand getrocknet und gewogen, sowie alsdann die nicht coagulirten Oele mit Aether extrahirt und mit Hülfe der *Jodzahlen*[1]) weiter untersucht.

Derselbe[2]) gab Anleitung zur *Werthbestimmung der Oelkuchen.* — Ueber das *Trocknen des Leinkuchenfetts* schrieben auch R. Klopsch[3]) und P. Bäfsler[4]).

Bei der *Untersuchung von Leinöl* nach Livache[5]) erhielt A. Chenevrier[6]) keine zuverlässigen Resultate, wogegen Ihm Livache[7]) bedeutete, dafs Er nicht genau nach Seinen[5]) Angaben verfahren sei und dafs im Uebrigen die Methode nur zu vergleichenden Untersuchungen dienen solle.

Die *Elaïdinprobe* wird in der chemischen Fabrik Helfenberg[8]) stets in der Weise ausgeführt, dafs 3 ccm Oel, 2 ccm Salpetersäure (1,185) und 0,5 g Kupferspäne in einer Probirröhre durchgeschüttelt und dann sich selbst überlassen werden.

L. Archbutt[9]) analysirte *Wagenschmiere.*

Ein Verfahren zur Prüfung technischer *Kautschukwaaren*[10]) wurde von R. Kifsling[11]) mitgetheilt. Der Aschengehalt soll nicht über 50 Proc. betragen.

Zur *Bestimmung der Lignose im Mehl* kocht M. Ballard[12]) 25 g desselben mit 150 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 20) 20 Minuten lang, filtrirt und kocht das Ungelöste 25 Minuten lang mit 100 ccm 10 procentiger Kalilauge. Das dann noch nicht Gelöste wird abfiltrirt, anfangs mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen.

F. Faulkner und W. Virtue[13]) gaben eine Vorschrift zur *biologischen Malzprüfung.*

H. Pellet[14]) schlug ein neues, einfaches und billiges Verfahren zur directen *Zuckerbestimmung* in der *Rübe*, dem *Zucker-*

---

1) Hübl, JB. f. 1884, 1823; vgl. auch Morawski und Demski, JB. f. 1885, 2181. — 2) Chem. News 58, 211. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 452. — 4) Landw. Vers.-Stat. 35, 341. — 5) JB. f. 1884, 1671. — 6) Monit. scientif. [4] 2, 1180. — 7) Daselbst, S. 1185. — 8) Helfenb. Ann. 1888, 24. — 9) Chem. Soc. Ind. J. 7, 494. — 10) Vgl. Unger, Reinhardt, JB. f. 1885, 1973; Donath, JB. f. 1887, 2475. — 11) Chem. Centr. 1888, 954 (Ausz.). — 12) Daselbst, S. 1046; J. pr. Chem. [3] 17, 600. — 13) Bied. Centr. 17, 481. — 14) Chem. Centr. 1888, 308, 1295 (Ausz.).

rohr, der *Bagasse*, dem *Sorgho* u. s. w. vor. Die mittelst eines besonderen Apparates zerkleinerte Probe wird nicht mit Alkohol extrahirt, sondern mit Wasser[1]), dem etwas Bleiessig zugesetzt ist. Der optisch active, in Wasser lösliche Nichtzucker besteht nach Seinen Versuchen nur aus *Pectin* und wird durch Bleiessig vollständig gefällt. — Dies wurde von Battut[2]) sowie auch von E. O. v. Lippmann[3]) bestritten. Dagegen kamen M. Clerc[4]) und Fr. Herles[5]) zu demselben Resultat und ziehen daher auch die wässerige der alkoholischen Digestion vor.

T. B. Osborne[6]) schrieb über *mechanische Bodenanalyse.*

Frank[7]) kam auf Grund der *Diphenylamin*- und *Brucin*-reaction zu dem Schlufs, dafs die *Quarz*körnchen gewisser *Boden*arten, vermöge einer Art Oberflächenattraction, *Nitrate* so hartnäckig festzuhalten im Stande seien, dafs sie sogar durch Waschen mit kochendem Wasser nicht davon befreit werden können. — Kreusler[8]) behauptete, dafs die von Frank beobachteten blauen Flecken mit *Diphenylamin* durch *Eisen*- und *Manganoxyde*, die braunrothe Färbung mit *Brucin* aber durch die höheren Oxyde des Mangans veranlafst werden, was Frank[9]) noch nicht für vollständig erwiesen hält.

In Fortsetzung früherer Arbeiten[10]) machten Berthelot und André[11]) weitere Mittheilungen über die *Bodenanalyse.* Zur Bestimmung des *Gesammtkali's* mufs die Erde erhitzt werden, aber nicht, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Im Rückstand wird durch Fluorammonium die Kieselsäure beseitigt und das Kali nach Entfernung aller übrigen Basen als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht. — Der *Kalk* liefs sich dem Boden durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte nahezu vollständig entziehen. Der in den *Pflanzen* enthaltene Kalk geht durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure vollständig in Lösung. — Zur Bestimmung des gesammten *Schwefels* wird die Boden- oder

---

[1]) Vgl. Petermann, JB. f. 1887, 2461. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1043 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1044 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1294 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 61. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1397 (Ausz.). — [7]) Landw. Jahrb. 17, 421. — [8]) Daselbst, S. 721. — [9]) Daselbst, S. 724. — [10]) Vgl. JB. f. 1886, 1995. — [11]) Ann. chim. phys. [6] 15, 86, 114, 119, 128.

Pflanzenprobe zuerst für sich, dann im Luft- und schliefslich im Sauerstoffstrome geglüht und werden die entstehenden Gase über eine lange Schicht von trockenem, wasserfreiem Kaliumcarbonat geleitet. Das Ganze wird hierauf in viel Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum gefällt. — Aehnlich kann der *Gesammtphosphor* bestimmt werden.

A. Halenke[1]) gab eine genaue Vorschrift zur Anstellung der *Diphenylamin*reaction bei der *Milch*prüfung[2]).

Wie man in der *Milch Benzoësäure*, welche zur Verhütung des Gerinnens manchmal zugesetzt wird, nachweisen kann, zeigte F. M. Horn[3]).

J. Herz[4]) hat auf Grund der Fleischmann'schen[5]) Formel eine Tabelle ausgearbeitet, aus der man nach Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes der Vollmilch, sowie des specifischen Gewichtes der Mager*milch* direct den *Fettgehalt* der letzteren ablesen kann. — Nach P. Vieth[6]) stimmt der so berechnete *Fettgehalt* mit dem direct nach Soxhlet[7]) bestimmten gut überein, während die Methode von Adams[8]) gröfsere Differenzen giebt.

Auch O. Hehner und H. D. Richmond[9]) bestimmten auf Grund zahlreicher Analysen die Beziehungen zwischen *specifischem Gewicht*, *Fettgehalt* und den nicht aus Fett bestehenden festen Bestandtheilen der *Milch*. Sie kamen zu der annähernden Formel $F = {}^5/_6 \left(T - \frac{D}{4}\right)$, worin F den Procentgehalt an Fett, T den gesammten festen Rückstand und D das specifische Gewicht bedeutet.

B. Röse[10]) besprach die üblichen Methoden und schlug alsdann folgendes Verfahren zur Bestimmung des *Fettgehaltes der Milch* vor. Ein gemessenes Quantum derselben wird mit Ammoniak, Alkohol, Aether und Petroläther ausgeschüttelt. Es bilden

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1429 (Ausz.). — [2]) Vgl. Herz sowie Szilasi, JB. f. 1886, 1999. — [3]) Chem. Centr. 1888, 260 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 202 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1883, 1728. — [6]) Chem. Centr. 1888, 871 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1881, 1224. — [8]) JB. f. 1885, 1987. — [9]) Chem. Centr. 1888, 341 (Ausz.). — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 100.

sich zwei scharf getrennte Schichten, von denen die obere aufser dem gesammten Fett nur noch leicht flüchtige Bestandtheile enthält. Ein aliquoter Theil derselben wird eingedampft. Bei der sogenannten „Seesandmethode“ fand Er, dafs der *Fett*gehalt einer mit Sand eingetrockneten, zerriebenen und in Papierhülsen gebrachten Milch beim Aufbewahren abnimmt. — Diese Beobachtung konnten H. Schreib[1]), sowie auch J. H. Vogel[2]) nicht bestätigen.

W. Schmidt[3]) theilte ebenfalls eine neue, rasch ausführbare Bestimmungsweise des *Milchfettes* mit. In einem Reagensglase von 50 ccm Inhalt, das in $^1/_{10}$ ccm getheilt ist, werden 5 ccm Rahm oder 10 ccm Milch mit 10 ccm concentrirter Salzsäure gekocht und nach dem Abkühlen mit 30 ccm Aether ausgeschüttelt. Ein aliquoter Theil der Aetherlösung wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft und bei 100° getrocknet.

P. G. Short[4]) verseift das *Milchfett* und mifst die abgeschiedenen *Fettsäuren*, welche ca. 87 Proc. des Gesammtfettes ausmachen.

J. Sebelien[5]) bestimmte nach Soxhlet's[6]) aräometrischer Methode das Fett in der *Buttermilch*. Die Resultate stimmten im Allgemeinen mit denen der Gewichtsanalyse.

P. Vieth[7]) machte Bemerkungen über die Bestimmung des *Milchzuckers* in der *Milch* durch das *Polariskop*[8]).

Ein Verfahren zur Prüfung von *Labpulver* wurde von Blumenthal und v. Klenze[9]) mitgetheilt.

Nach F. Goldmann[10]) können auch bei der Wollny'schen[11]) Modification der Reichert-Meifsl'schen[12]) Methode der *Butterprüfung* bis zu 20 Proc. der flüchtigen durch die festen Fettsäuren zurückgehalten werden. Er empfahl daher ein abgeändertes, ziemlich umständliches Verfahren, bei dem allein

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 135. — 2) Chem. Centr. 1888, 1295 (Ausz.). — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1868, 464. — 4) Chem. Centr. 1888, 1312 (Ausz.). — 5) Landw. Vers.-Stat. 35, 335. — 6) JB. f. 1881, 1224; vgl. Vieth, JB. f. 1884, 1672. — 7) Chem. Centr. 1888, 690 (Ausz.). — 8) Vgl. Richardson, JB. f. 1886, 1972. — 9) Biederm. Centr. 17, 776. — 10) Chem. Centr. 1888, 648, 1296 (Ausz.). — 11) JB. f. 1887, 2477. — 12) JB. f. 1879, 1075, 1133.

sechs Stunden mit Wasserdampf destillirt werden mufs. — Auch M. Mansfeld[1]) glaubte die Wollny'sche[2]) Methode verbessern zu müssen. Vor allem vermeidet Er die Anwendung von Alkohol und verseift mit wässeriger Lauge im geschlossenen Gefäfs. Doch bietet das Verfahren nach Versuchen von G. Sartori[3]) keinerlei Vorzüge vor dem Wollny'schen[2]). — Ebenso kam G. Besana[4]) bei einer vergleichenden Untersuchung sämmtlicher zur Unterscheidung von *Natur-* und *Kunstbutter* vorgeschlagenen Methoden zu dem Resultat, dafs hierüber nur die Wollny'sche[2]) Methode zuverlässig Aufschlufs giebt. Die Drouot'sche[5]) „Schmelzprobe" hält Er zu einer Art Vorprüfung für geeignet. — Dagegen will S. Salvatori[6]) die letztere ganz verlassen wissen, indem sie zum Nachweis von *Margarin* oder natürlichen *Fetten* in der *Butter* gar nicht geeignet sei. — Auch J. Rava[7]) fand, dafs mittelst des Drouot'schen[5]) Apparates *Margarin* nur bei 20 Proc. und darüber mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Zwischen 10 und 20 Proc. sind die Resultate zweifelhaft.

Eine von W. F. Lowe[8]) vorgeschlagene Methode der *Butteranalyse* ist eine Abänderung der ursprünglichen Köttsdorfer-Reichert'schen[9]). Sie soll sehr genaue Resultate geben und durch Kohlensäure nicht beeinflufst werden.

Auch B. Röse[10]) berichtete in einer vorläufigen Mittheilung über ein *neues Verfahren zur Butterprüfung*, welches darauf beruht, dafs in absolutem (nicht 96procentigem) Alkohol gelöste Fette durch Kalihydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur verseift werden und dafs ferner von den Butterfettsäuren sich 4 bis 5,1 Proc. in Wasser, 5,7 bis 9,7 Proc. in verdünntem Alkohol lösen.

H. N. Morse und W. M. Burton[11]) wollen zur Untersuchung von *Butter* und *Oleomargarin* den Umstand benutzen, dafs das

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 870 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2477. — [3]) Staz. sperim. agrar. 15, 513. — [4]) Daselbst 14, 258, 526, 537; 15, 47. — [5]) In den JB. nicht übergegangen. — [6]) Staz. sperim. agrar. 14, 516. — [7]) Daselbst, S. 393. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 185, 375. — [9]) JB. f. 1879, 1075, 1133. — [10]) Chem. Centr. 1888, 953 (Ausz.). — [11]) Am. Chem. J. 10, 322.

Verhältnifs derjenigen Mengen Alkali, welche zur Neutralisation der unlöslichen und der löslichen Fettsäuren erforderlich sind, bei ein und demselben Fett ein constantes, bei verschiedenen Fetten aber verschieden ist. Für *reine Butter* z. B. ist dieses Verhältnifs 86,57 : 13,17; für *Rindstalg* 96,72 : 3,40 etc.

V. Planchon[1]) constatirte, dafs beim Erwärmen des *Butterfettes* die Menge der *löslichen Fettsäuren* stetig zunimmt. Um den in Folge dessen beim Trocknen der unlöslichen Fettsäuren entstehenden Fehler zu vermeiden, bestimmt Er bei der Butteruntersuchung nur die Verseifungszahl (bei *reiner Butter* 16,12 bis 16,40, bei *Margarin* 13,92 bis 14,16) und die in *Wasser löslichen Fettäuren* (bei *normaler Butter* 3,85 bis 4,06; bei *Margarin* 0,16 bis 0,26). Die beiden Zahlen sollen über die Zusammensetzung der Butter genügenden Aufschlufs geben.

Zum raschen *Nachweis von Verfälschungen in der Butter* schlug P. Bockairy[2]) Gemische von Benzol oder Toluol mit Alkohol in bestimmten, durch eine vorhergehende Probe festzustellenden Verhältnissen vor. In den betreffenden Gemischen löst sich reine Butter glatt auf, während bei einer verfälschten Butter Fällungen entstehen.

C. J. van Lookeren[3]) will *Natur- und Kunstbutter* durch die Form unterscheiden können, welche ein auf siedendes Wasser fallender Tropfen des geschmolzenen Butterfettes annimmt.

R. Wollny[4]) veröffentlichte einen zweiten „Bericht der Butterprüfungscommission des Milchwirthschaftlichen Vereins“, welcher „Vorschriften für die Ausführung der einzelnen *Butteruntersuchungsmethoden* zum Zweck ihrer gemeinschaftlichen Prüfung“, sowie weiterhin „Vorschriften für die einzelnen Bestimmungen“ enthält. Es wird darin unter anderem die Bestimmung der *flüchtigen Fettsäuren* nach Wollny[5]), Goldmann[6]) und Mansfeld[7]) besprochen.

Zum Nachweis von *Baumwollsamenöl* in *Talg* und *Schweine-*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1096. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 247, 331. — [3]) Chem. Centr. 1888, 872 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1140, 1251 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1887, 2477. — [6]) Dieser JB., S. 2595. — [7]) Siehe vorige Seite.

schmalz änderte Conroy[1]) die Milliau'sche[2]) Reaction [Verseifen mit alkoholischem Natron und Prüfung der abgeschiedenen Säuren mit Silbernitrat; vgl. [6])] etwas ab. A. H. Allen[3]), sowie auch R. Williams[4]) empfahlen zur quantitativen Bestimmung die Ermittelung der Jodzahl. — O. Hehner[5]) schlug zum quantitativen Nachweis eine Modification der ursprüglichen Becchi'schen[6]) Methode vor. Zur quantitativen Bestimmung benutzt Er die Maumené'sche[7]) Probe. — W. Bishop und L. Ingé[8]) theilten als eine neue Reaction mit, dafs *Baumwollsamenöl* beim Behandeln mit Bleiacetat und Ammoniak besondere Färbungen giebt.

Eine Vorschrift zur Prüfung des *Walraths* auf *Stearin* findet sich im Chemischen Centralblatt[9]).

F. M. Horn[10]) veröffentlichte Studien über die Bestimmung von *Paraffin*, *Ceresin* und *Mineralölen* in den *Fetten* und *Wachsarten*. Er zieht die trockene Seife mit siedendem Chloroform aus, sonst enthält die Arbeit keine wesentlich neuen Gesichtspunkte.

Zum Nachweis von *Ceresin* im *Wachs* löst H. Hager[11]) 0,2 g der Probe in 5 g *Chloroform*. Eine Trübung beim Abkühlen zeigt die Gegenwart von Ceresin an.

R. Kayser[12]) modificirte die von Sieben[13]) angegebene Methode zum Nachweis von *Stärkesyrup* im *Honig*. — E. Dieterich[14]) erklärte die Prüfungsmethode von W. Lenz[15]) für die beste bis jetzt existirende. Aufserdem giebt der *Säuregehalt* des Honigs einen nicht zu unterschätzenden Mafsstab für die Beurtheilung. — Nach O. Hehner[16]) läfst sich hierzu auch mit Vortheil der Phosphorsäuregehalt der Asche verwerthen.

W. Camerer[17]) bestimmt im *Harn* den *Gesammtstickstoff* nach Will-Varrentrapp[18]), den als *Harnstoff* und *Ammoniak*

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 237. — [2]) In den JB. nicht übergegangen. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1395 (Ausz.). — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 186. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1395 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1884, 1667. — [7]) JB. f. 1852, 745; vgl. L. Archbutt, JB. f. 1886, 1997. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1514 (Ausz.). — [9]) Daselbst, S. 430 (Ausz.). — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 458. — [11]) Chem. Centr. 1888, 810 (Ausz.). — [12]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 231. — [13]) JB. f. 1884, 1670. — [14]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 231. — [15]) JB. f. 1884, 1671. — [16]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 231. — [17]) Daselbst, S. 540. — [18]) Vgl. Weiske, JB. f. 1886, 2004; Garnier, JB. f. 1887, 2482.

vorhandenen nach Hüfner[1]) mit Bromlauge. Er fand, dafs durchschnittlich 86,2 Proc. des Stickstoffs als Harnstoff, der Rest in Form von Extractivstoffen ausgeschieden werden.

Zur Bestimmung des *Ammoniaks* im *Harn* destillirt C. Wurster[2]) denselben mit Barytwasser oder Magnesia[3]) im Vacuum bis auf $^2/_3$ seines Volumens ab und fängt das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf. Ein Liter Harn ergab 0,170 bis 1,100 g Ammoniak.

Nach F. Müller[4]) genügt es, zum Nachweis von *Schwefelwasserstoff* im *Harn*, einen Luftstrom durch denselben zu treiben und vor der Mündung eines vorgesetzten engen Glasrohres mit Bleipapier zu prüfen.

Eine praktische Methode zum Nachweis von *Quecksilber* im *Harn*[5]) gab Hielbig[6]) an. 100 ccm des letzteren werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und 2 bis 3 g Kupferspänen eingedampft. Nach dem Waschen und Trocknen wird das Quecksilber von dem Kupfer wegsublimirt und durch Ueberleiten von Jod in Quecksilberjodid verwandelt. — Ziegeler[7]) weist das *Quecksilber* im *Harn* elektrolytisch nach, indem Er letzteren mit festem Kaliumpermanganat erwärmt, aus dem Filtrat die Kohlensäure durch Schwefelsäure vertreibt und im Uebrigen nach Wolff[8]) verfährt.

Zum Nachweis von *Aceton im Harn* wird letzterer nach Legal[9]) mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Nitroprussidnatrium und etwas Kalilauge versetzt. Nachdem die rothe Farbe verschwunden ist, wird Essigsäure zugefügt, worauf bei Gegenwart von Aceton eine lebhafte violette Färbung auftritt. — Benoit[10]) destillirt den *Harn* ab und prüft einen Theil des Destillates mit Eisenchlorid (rothe Färbung), einen anderen mittelst der Lieben'schen[11]) Jodoformreaction.

---

[1]) JB. f. 1871, 867; f. 1877, 1078. — [2]) Chem. Centr. 1888, 231 (Ausz.). — [3]) Vgl. Lunge, JB. f. 1884, 1722; Milne, JB. f. 1887, 2402. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 257. — [5]) Vgl. Nega, JB. f. 1884, 1681; Nega und Wolff, JB. f. 1886, 1947. — [6]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 455. — [7]) Chem. Centr. 1888, 1040 (Ausz.). — [8]) JB. f. 1883, 1638; vgl. auch diesen JB., S. 2558. — [9]) Chem. Centr. 1888. 1294 (Ausz.). — [10]) Daselbst, S. 1401 (Ausz.). — [11]) JB. f. 1870, 431, 1024.

Den Nachweis von *Phenacetin* im *Harn* lehrte E. Ritsert[1].

L. Renault[2]) versetzt zur Auffindung von *Indican* im *Harn*[3]) letzteren mit dem gleichen Volumen Salzsäure und Chloroform, sowie danach tropfenweise mit Kalkwasser, wodurch die Farbe des Indigblau's deutlich hervortritt.

Um im *Harn Zucker* nachzuweisen, versetzt Nylander[4]) ersteren im Verhältnifs 1:10 mit einer Lösung von 2 g *Wismuthsubnitrat* und 4 g *Rochellesalz* in 100 g achtprocentiger Natronlauge. Falls der Harn frisch und frei von Eiweifs ist, entsteht noch bei 0,025 Proc. Zucker ein Niederschlag. — A. Pollatschek[5]) behandelt den *Harn* zum Nachweis kleiner *Zucker*mengen mit Thierkohle. Tritt die Fehling'sche Reaction trotzdem nicht deutlich auf, so führt die Wismuth- oder die Phenylhydrazinprobe zum Ziel. — Letztere wurde auch von C. Schwarz[6]) empfohlen. Er gab eine genaue Vorschrift zu ihrer Ausführung und hält die von H. Schnurpheil[7]) gegen sie geäufserten Bedenken für unbegründet. — Auch besondere *Gährungsröhrchen*[8]) wurden zum Nachweis von *Zucker* im *Harn* empfohlen.

Zum Nachweis von *Albumin* im *Harn* empfahl L. Blum[9]) eine rothe Lösung, dargestellt durch Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten Mangansalzlösung mit überschüssigem metaphosphorsaurem Natrium und dann mit Bleisuperoxyd. — G. John[10]) construirte zum Nachweis von *Albumin* im *Harn* nach Fürbringer[11]) einen besonderen kleinen *Apparat*. — Zur quantitativen *Eiweifsbestimmung* läfst sich nach H. Zahor[12]) für eiweifsarme *Harne* die *densimetrische*[13]) Methode anwenden. — Ch. Lecerf[14]) fällt den *Harn* mit Natriumsulfat und Essigsäure und bestimmt im Niederschlage den Stickstoff nach Kjeldahl[15]).

---

1) Chem. Centr. 1888, 1186 (Ausz.); vgl. diesen JB., S. 2575. — 2) Chem. Centr. 1888, 500 (Ausz.). — 3) Vgl. Michailow, JB. f. 1887, 2483. — 4) Chem. Centr. 1888, 306 (Ausz.). — 5) Daselbst, S. 768 (Ausz.). — 6) Daselbst, S. 1187 (Ausz.). — 7) Daselbst, S. 1245 (Ausz.). — 8) Daselbst, S. 1404 (Ausz.); vgl. Einhorn, JB. f. 1886, 2006. — 9) Chem. Centr. 1888, 200 (Ausz.). — 10) Daselbst, S. 501 (Ausz.). — 11) JB. f. 1879, 1080. — 12) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 484. — 13) Vgl. Huppert und Zahor, daselbst, S. 467. — 14) Chem. Centr. 1888, 503 (Ausz.). — 15) JB. f. 1883, 1585.

H. Schaumann [1]) filtrirt das durch Erwärmen mit Essigsäure aus *Harn* ausgeschiedene *Eiweifs* mit Hülfe einer Pumpe durch eine gewöhnliche Allihn'sche [2]) Filterröhre über Baumwolle, wäscht es mit heifsem Wasser aus und trocknet es unter Durchleiten von Luft zuerst bei 100, dann bei 110°.

Zum Nachweis von *Eiweifs*, *Peptonen* und *Alkaloïden* im *Harn* benutzt Brasse [3]) das Kaliumquecksilberjodid, welches alle drei Körper fällt. Löst sich der Niederschlag in der Wärme wieder, so enthält er nur Peptone oder Alkaloïde, welche sich durch Aether unterscheiden lassen, in welchem die letzteren löslich sind.

D. Kamencki [4]) bestimmt das *Globulin* im *Harn* nach einer Modification der Hammersten'schen [5]) Methode. Der unverdünnte Harn wird mit Magnesiumsulfat gefällt, das Globulin auf dem Filter in warmem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Kochen wieder abgeschieden.

Zum Nachweis von freier *Salzsäure* im *Magensaft* empfahl R. v. Höfslin [6]) das *Congoroth*, R. v. d. Velden [6]) das *Tropäolin* 00, J. Uffelmann [6]) den *Heidelbeerfarbstoff*. — Nach Günzburg [7]) ist eine alkoholische Lösung von *Phloroglucin* und *Vanillin* das einzige Mittel, welches, unbeeinflufst durch organische Säuren, nur *Mineralsäuren* durch Rothfärbung anzeigt. — K. Alt und H. Kuhn [8]) prüften alle diese Vorschläge, ebenso F. Haas [9]), welcher folgenden Gang der Untersuchung anrieth: Der filtrirte Magensaft wird zunächst mit *Congopapier* auf freie Säure überhaupt geprüft. Bei positivem Resultat folgt die Probe mit *Tropäolinpapier*, welche noch 1 Proc., sodann mit *Heidelbeerfarbstoff* und *Phloroglucinvanillin*, welche noch 0,25 resp. 0,1 Proc. *freie Salzsäure* erkennen lassen. Ergeben die beiden letzteren ein negatives Resultat, so kann die Anwesenheit freier Salzsäure mit ziemlicher Sicherheit als ausgeschlossen gelten. — Von den

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 635. — [2]) Vgl. Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. II, S. 596. — [3]) J. pr. Chem. [5] 18, 257. — [4]) Chem. Centr. 1888, 931 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1884, 1652. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 542. — [7]) Chem. Centr. 1888, 931 (Ausz.). — [8]) Daselbst, S. 305 (Ausz.). — [9]) Daselbst, S. 501 (Ausz.).

quantitativen Methoden ist nach einer in der Zeitschrift für angewandte Chemie [1]) erschienenen zusammenfassenden Besprechung, wenn man von einer vollständigen Analyse absieht, nur die von Cahn und Mehring [2]) angegebene zulässig: 50 ccm des filtrirten Magensaftes werden über freiem Feuer zweimal auf $^1/_4$ abdestillirt und im Destillat die *flüchtigen Fettsäuren* mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt. Der Rückstand wird mindestens sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand enthält die freie *Milchsäure*, welche ebenfalls titrirt wird. Endlich kann im Rückstande die *freie Salzsäure*, welche bekanntlich in sehr verdünnter Lösung beim Destilliren nicht übergeht, direct titrirt werden. Die Säurewerthe müssen zusammen der Gesammtacidität des Magensaftes entsprechen. — Eine neue Methode wurde von J. Sjöqvist [3]) vorgeschlagen. Der *Magensaft* wird mit Baryumcarbonat eingedampft, der Rückstand verascht und mit Wasser ausgezogen. In dieser wässerigen Lösung wird das Chlorbaryum mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung titrirt; als Indicator dient Silbernitrat oder besser das Wurster'sche Tetrapapier [4]).

C. H. Wolff [5]) gab eine Vorschrift zum Nachweis minimaler *Blutmengen* im *Harn* [6]) und anderen Flüssigkeiten.

Ferry de la Bellone [7]) laugt zum gerichtlichen Nachweis von *Blutflecken* [8]) das zu untersuchende Zeug mit einer 0,1 procentigen Kochsalzlösung aus. Ist in der braunen Flüssigkeit spectroskopisch *Hämoglobin* nachgewiesen, so werden durch *Chloral* die Blutkörperchen als rosenrother Niederschlag gefällt und unter dem Mikroskop identificirt.

G. Linossier [9]) fand, dafs das reducirte *Hämatin* ein weit charakteristischeres Absorptionsspectrum giebt als das Oxyhämoglobin und gründete darauf eine Methode zum spectroskopischen Nachweise des *Blutes*.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 542. — [2]) Daselbst, S. 543. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **13**, 1. — [4]) JB. f. 1886, 1907; vgl. auch diesen JB., S. 2588. [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 315; Chem. Centr. 1888, 299 (Ausz.). — [6]) Vgl. Rosenthal, JB, f. 1886, 2006. — [7]) J. pr. Chem. [5] **17**, 253. — [8]) Vgl. Axenfeld, JB. f. 1884, 1486; Thierry, JB. f. 1885, 1992; Zanelli, JB. f. 1886, 2006. — [9]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 691.

K. Katayama[1]) theilte eine neue *Blutprobe* für die Kohlenoxydvergiftung mit, welche darin besteht, dafs *kohlenoxyd*haltiges Blut nach Zusatz von orangefarbenem Schwefelammonium und 30 procentiger Essigsäure eine schön hellrothe Färbung giebt, während normales Blut hierbei grüngrau oder röthlichgrün wird.

St. Sz. Zaleski[2]) schlug zum gerichtlichen Nachweis des „Gelebthabens“ von *Neugeborenen* die sogenannte „Eisenlungenprobe“ vor, welche darauf beruht, dafs die *Lunge* eines todtgeborenen Kindes, welches noch nicht geathmet hat, weniger Trockensubstanz und Eisen enthält als diejenige eines lebendgeborenen.

A. Vigna[3]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Weinasche.* Durch zahlreiche Bestimmungen fand Er die Regel bestätigt, dafs die Asche im Allgemeinen $^1/_{10}$ des Extractes ausmacht. Ferner giebt einen nützlichen Fingerzeig für die Beurtheilung des *Weines* das Verhältnifs der totalen Alkalinität der Asche zu der in Wasser löslichen Alkalinität (beide auf Gramme K_2CO_3 im Liter berechnet). In normalen, vollständig vergohrenen Weinen ist dieses Verhältnifs 1:0,5 bis 0,85, in petiotisirten, gallisirten, mit Schwefelsäure behandelten etc. Weinen höher oder niedriger.

H. Egger[4]) recapitulirte Seine[5]) Untersuchungen über die Diphenylaminreaction bei der *Weinuntersuchung.* Der Congrefs österreichischer Oenochemiker bezeichnete dieselbe als „werthvoll, aber nicht ausschliefslich beweisend“. Zu demselben Resultat kam C. Borgmann[6]), welcher noch darauf aufmerksam machte, dafs die *Salpetersäure* auch mit der Zeit wieder aus dem *Wein* verschwinden kann[7]), wahrscheinlich in Folge Reduction durch Bacterien.

Bei der Bestimmung des *Gyps*zusatzes in *Weinen* ist nach B. Carles[8]) die volumetrische Bestimmung mit titrirter Chlorbaryumlösung vorzuziehen, weil durch schweflige Säure, welche

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1633 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 428 (Ausz.). — [3]) Staz. sperim. agrar. 15, 15. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1429 (Ausz.). — [5]) Vgl. JB. f. 1884, 1652. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 184. — [7]) Vgl. Herz, JB. f. 1886, 1999. — [8]) J. pr. Chem. [5] 17, 11.

dem Wein zur Haltbarmachung zugesetzt und nachher oxydirt wurde, die Gewichtsanalyse häufig zu hohe Resultate giebt.

F. Gigli [1]) taucht zum Nachweise von *Kupfer* im *Wein* direct ein aus einem Zink- und einem Platinblech bestehendes galvanisches Element in den mit Salzsäure versetzten Wein. Das Kupfer und etwa vorhandenes Eisen schlagen sich auf dem Platin nieder. 4 mg Kupfer in einem Liter Wein lassen sich noch ohne Verdünnung nachweisen. — L. Sostegni [2]) bestimmt das *Kupfer* im *Wein* gewichtsanalytisch. In Betreff des Kupfergehaltes von Weinen aus *Trauben*, die zur Bekämpfung der *Perenospera* mit Kupfersalzen behandelt wurden, kam Er zu demselben Resultat wie Frühauf und Ursic [3]).

L. Weigert [4]) besprach die Beschlüsse der Berliner Commission, soweit sie sich auf die Bestimmung des *Glycerins* im *Wein* beziehen und schlug zum Schlufs ein von den üblichen etwas abweichendes Verfahren vor.

B. Haas [5]) zeigte, wie sich im *Wein* der *Weinstein* und die freie *Weinsäure* nach Goldenberg [6]) bestimmen lassen.

Eine indirecte colorimetrische Methode zur Bestimmung der *Glucose* in *Mosten*, *Weinen* etc. wurde von A. Bruttini [7]) vorgeschlagen. Dieselben werden durch Thierkohle oder Bleiacetat entfärbt, entsprechend verdünnt und mit Fehling'scher Lösung gefällt. In einem aliquoten Theil des Filtrates wird der Ueberschufs der Fehling'schen Lösung colorimetrisch bestimmt.

Zum Nachweise von *Salicylsäure* im *Wein* [8]) schüttelt L. Weigert [9]) denselben mit Chloroform, sowie bei hohem Gerbstoffgehalt mit Schwefelkohlenstoff aus und prüft den Auszug mit Eisenchlorid. Zur quantitativen Bestimmung, welche indessen nur annähernde Resultate giebt, wird der Wein mit Aether extrahirt.

M. Ripper [10]) besprach in einem Vortrage die verschiedenen

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 809 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. 15, 25. — [3]) Dieser JB., S. 2557 f. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1511 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 1045 (Ausz.). — [6]) Fresenius, JB. f. 1883, 1606; vgl. diesen JB., S. 2572. — [7]) Chem. Centr. 1888, 307 (Ausz.). — [8]) Vgl. B. Röse, JB. f. 1886, 1985. — [9]) Chem. Centr. 1888, 1511 (Ausz.). — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 348.

Methoden zum Nachweise der *Salicylsäure* im *Wein*. Zur quantitativen Bestimmung wird am besten nach B. Röse[1]) mit einem Gemisch von Aether und Petroläther ausgeschüttelt, der Auszug zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser gewaschen, nach dem Verdunsten des Extractionsmittels in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normallauge und Phenolphtaleïn titrirt.

Derselbe[2]) gab Anleitung zur Prüfung des *Weines* auf *Borsäure*. Ueber den Nachweis von *Saccharin* im *Wein* wurde schon früher berichtet[3]).

H. W. Vogel[4]) widerlegte in längerer Ausführung verschiedene gegen Seine[5]) früheren Publicationen über *spectroskopische Weinprüfung* erhobenen Einwände. *Heidelbeer-* und *Weinfarbstoff* sind zwar sehr ähnlich, lassen sich aber spectroskopisch mit Zuhülfenahme von Ammoniak und Alaun bestimmt unterscheiden. Durch Alter und Gährung werden beide verändert, so dafs die spectroskopische Reaction schliefslich nicht mehr auftritt.

M. Zecchini[6]) prüfte die von Cazeneuve[7]) vorgeschlagene Methode zum Nachweis künstlicher *Farbstoffe* im *Wein*. Er fand bestätigt, dafs durch Bleihydroxyd der *Weinfarbstoff* vollständig gefällt wird, während *Fuchsin* und *Fuchsinsulfosäure* in Lösung bleiben. Er hält aber aufserdem einen Ausfärbeversuch auf Wolle aus saurer Lösung und Prüfung des eventuell fixirten Farbstoffs für unerläfslich.

E. de la Puerta[8]) benutzt zum *Nachweise von Fuchsin* und anderen *Anilinfarbstoffen* im *Wein* Kalkwasser. Dadurch wird der *Weinfarbstoff* sofort grünlich, Theerfarben jedoch nur sehr langsam verändert.

Auch A. Pozzetto[9]) gab eine Methode zum Nachweis von *Theerfarbstoffen* im *Wein* an. Die Weine werden mit Kaliumdisulfitlösung geschüttelt, mit Wolle ausgefärbt und wird der fixirte Farbstoff weiter untersucht.

---

[1]) JB. f. 1886, 1985. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 623. — [3]) Dieser JB. S. 2576 f. — [4]) Ber. 1888, 1746. — [5]) JB. f. 1876, 1037. — [6]) Chem. Centr. 1888, 306 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1886, 1986. — [8]) Chem. Centr. 1888, 424 (Ausz.). — [9]) Staz. sperim. agrar. 15, 624.

E. Mach[1]) berichtete über die auf dem dritten österreichischen Weinbaucongreſs in Bozen acceptirten Methoden der *Weinanalyse.* Dieselben stimmen nahezu mit den für *Deutschland* vereinbarten überein.

A. Bornträger[2]) verglich in ausführlichen Untersuchungen die in Deutschland, Oesterreich und Italien vereinbarten Methoden für die *gerichtliche Weinanalyse.* Der Vergleich fiel zu Ungunsten des italienischen Systems aus, falls es sich mehr um Genauigkeit als um schnelle Ausführung handelt. Des weiteren theilte Derselbe eigene Erfahrungen über Weinanalyse mit.

Auch B. Haas[3]) machte Vorschläge zu einheitlichen Methoden bei der *Weinanalyse.*

D. Sidersky[4]) bestimmt den *Alkohol* im *Biere* indirect aus dem specifischen Gewichte des von Kohlensäure befreiten und des nach dem Verjagen des Alkohols durch Wasserzusatz auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Bieres.

Den sicheren Nachweis von *Stärke* in *Bierwürze* lehrte W. Windisch[5]).

Zum Nachweise von *Salicylsäure* im *Bier* prüft H. M. Elion[6]) eine durch Ausschütteln des Aetherauszuges mit natronhaltigem Wasser erhaltene alkalische Lösung. Zur quantitativen Bestimmung wird die Salicylsäure durch überschüssige Bromlösung in *Tribromphenol* übergeführt und letzteres mit Wasserdämpfen überdestillirt. — G. H. Hoorn[7]) schlug die Methode von Röse[8]), A. J. C. Sniders[9]) ein Verfahren vor, das von dem Weigert'schen[10]) nur dadurch abweicht, daſs das Bier, statt mit Chloroform, mit Aether ausgeschüttelt wird.

Zur Auffindung von *Saccharin*[11]) im *Bier* dampft A. H. Allen[12]) das letztere auf ein Drittel ein, setzt, wenn nöthig, etwas Phosphorsäureanhydrid hinzu und schüttelt mit Aether aus. Der

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 692 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. 15, 620. — [3]) Chem. Centr. 1888, 510 (Ausz.). — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 953. — [5]) Chem. Centr. 1888, 308 (Ausz.). — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 211. — [7]) Daselbst, S. 341. — [8]) JB. f. 1886, 1985. — [9]) Chem. Centr. 1888, 1186 (Ausz.). — [10]) Dieser JB., S. 2604. — [11]) Vgl. auch diesen JB., S. 2576 f. — [12]) Chem. Centr. 1888, 1046 (Ausz.).

Verdunstungsrückstand wird mit Soda und Salpeter geschmolzen und auf Schwefelsäure geprüft.

J. O. Arnold[1]) fand, dafs eine von A. H. Allen[2]) angegebene Methode zum Nachweise von *Hopfensurrogaten* im Bier zu Irrthümern führen kann, was Allen[3]) zugiebt. Auch nach Johnstone[4]) wird das *Hopfenbitter* weder durch neutrales, noch durch basisches Bleiacetat vollständig gefällt.

E. Sell[5]) berichtete eingehend über die im Reichsgesundheitsamt, namentlich von E. Windisch ausgeführten Arbeiten betreffs der *Prüfung von Trinkbranntwein* auf *Fuselöl.* Die Traube'sche[6]) Methode wurde bis in die Details ausgearbeitet und mufs dieserhalb auf das Original verwiesen werden. — Dagegen empfahl Mayrhofer[7]) die von Röse[8]) vorgeschlagene Methode, weil die Traube'sche[6]) durch Anwesenheit ätherischer Oele stark beeinflufst werde, was bekanntlich Traube[6]) bestreitet.

H. J. Long[9]) zeigte, dafs man bei der Prüfung von *Whisky* auf *Caramel* oder andere färbende Substanzen Irrthümern ausgesetzt ist, wenn der Whisky in Fässern von *Eichenholz* aufbewahrt wurde. Dem letzteren wird nämlich durch *Alkohol* ein färbendes Princip entzogen, das sich ganz analog verhält wie Caramel.

H. Schwarz[10]) hat für Laien, Steuerbeamte etc. eine „optisch-aräometrische Methode" der *Likörananalyse* ausgearbeitet.

---

[1]) Chem. News 57, 33. — [2]) In den JB. nicht übergegangen; das Bier wird mit Bleiacetat gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat eingedampft, mit Chloroform und Aether extrahirt und der Rückstand gekostet. — [3]) Chem. News 57, 53. — [4]) Daselbst, S. 61 (Corresp.). — [5]) Chem. Centr. 1888, 1631 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1886, 1960; f. 1887, 2492. — [7]) Chem. Centr. 1888, 873 (Ausz.). — [8]) JB. f. 1886, 1959. — [9]) Journal of analytical Chemistry 2, part 2, April 1888. — [10]) Dingl. pol. J. 266, 230, 271; 267, 572; vgl. auch dessen optisch-aräometrische Bieranalyse, JB. f. 1887, 2486.

Apparate.

F. Muck[1]) empfahl zum gelinden *Erhitzen kleiner Flüssigkeitsmengen* ein *Drahtnetzluftbad*, das im Wesentlichen aus 2,3 cm von einander entfernten, feinmaschigen Drahtnetzen besteht und direct durch einen Bunsenbrenner von unten erhitzt wird.

Zum *raschen Eindampfen von Flüssigkeiten* benutzt W. Hempel[2]) den Siemens'schen *Regenerativbrenner*, dessen Flamme Er von oben auf die Flüssigkeit einwirken läfst. — Auch F. Sestini[3]) beschrieb eine einfache Vorrichtung zum *schnellen Verdunsten von Wasser.*

Cl. Winkler[4]) beschrieb die Anordnung von *constanten Wasserbädern.* Für letztere construirte A. Beutell[5]) einen *Niveau-Regulator*, W. H. Symons[6]) eine *Füllflasche.*

H. Rabe[7]) benutzt die Wasserleitung zum Betrieb einer kleinen *Laboratoriumsturbine*, die mit Klammern überall anzubringen ist und deren motorische Kraft Er hauptsächlich für eine *mechanische Rührvorrichtung* verwerthet.

G. Lunge[8]), sowie A. Stutzer[9]) construirten *Schüttelapparate.*

B. Proskauer[10]) berichtete über eine neue Form des *Schraubenquetschhahns*, N. v. Klobukow[11]) über einen *Sicherheitsquetschhahn* gegen Feuersgefahr für *Gasheizungen.*

J. Lewkowitsch[12]) empfahl einen *Dampfüberhitzer für Laboratorien*, H. N. Warren[13]) eine vortheilhafte Construction von *Druckröhren.*

L. M. Babcock[14]), wie auch J. Traube[15]), ersannen neue *Viscosimeter*, speciell für *Schmieröle.*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1227 (Ausz.). — [2]) Ber. 1888, 900. — [3]) Staz. sperim. agrar. 14, 512. — [4]) Ber. 1888, 3563. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 287. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 205. — [7]) Ber. 1888, 1200. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 389. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 698. — [10]) Chem. Centr. 1888, 565 (Ausz.). — [11]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 168. — [12]) Chem. Centr. 1888, 990 (Ausz.). — [13]) Monit. scientif. [4] 2, 1006. — [14]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 485. — [15]) Daselbst.

H. S. Elsworthy[1]) beschrieb eine Modification des Traube'schen[2]) *Capillarimeters* zur Bestimmung des *Fuselöles im Spiritus*, welche dreimal empfindlicher sein soll.

L. L. de Koninck[3]) gab ein einfaches Mittel an, um *geschmolzene Massen aus dem Platintiegel herauszubringen.*

Die *Kalischmelze* nimmt C. Liebermann[4]) in einer Nickelschale vor und zwar in einem dem V. Meyer'schen[5]) Trockenapparat nachgebildeten *Apparat* mittelst der Dämpfe von *Naphtalin*, *Anthracen*, *Anthrachinon* etc.

A. Classen[6]) beschrieb einen von Ihm construirten *Rheostaten*, einen von Neumann erfundenen *Voltameter* und endlich ein für elektrolytische Bestimmungen besonders geeignetes *Stativ*.

Nach R. Weber[7]) werden gute *Libellen* aus einem Kali-Natronglas von bestimmter Zusammensetzung hergestellt und mit frisch rectificirtem, absolut wasserfreiem Alkohol gefüllt.

O. Lehmann[8]) machte Mittheilungen über ein *Krystallisationsmikroskop* für physikalische und chemische Untersuchungen.

M. Müller[9]) schlug *Polarisationsröhren aus Porcellan* vor.

J. Heron[10]) beschrieb ein *Polarimeter* für *Brauzwecke*, C. Pulfrich[11]) ein besonders für Chemiker geeignetes *Refractometer*.

C. H. Ridsdale[12]) empfahl ein *Chromometer*, das sich besonders zur Bestimmung des *Kohlenstoffs und Kupfers im Stahl*, sowie des *Ammoniaks im Kalihydrat* eignet.

Auch das von Lovibond[13]) angegebene *Tintometer* dient zur Messung der Intensität der Färbung, sowohl von durchsichtigen als von undurchsichtigen Substanzen.

S. Holmann[14]) gab eine Methode an zur Kalibrirung von *Thermometern*. — H. F. Wiebe[15]) theilte die Zusammensetzung

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 102; Chem. News 56, 236. — [2]) JB. f. 1887, 2492. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 569. — [4]) Ber. 1888, 2528. — [5]) JB. f. 1885, 2001. — [6]) Ber. 1888, 359. — [7]) Daselbst, S. 3448. — [8]) Zeitschr. Kryst. 14, 411. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 251. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 713. — [11]) Ann. Phys. Beibl. 12, 333. — [12]) Chem. News 57, 77; Dingl. pol. J. 268, 575 (Ausz.). — [13]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 424. — [14]) Ann. Phys. Beibl. 12, 649. — [15]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 188.

eines *Normalglases für Thermometer* mit, bei welchem die Depression des Nullpunktes ein Minimum wird. — J. Sudmann[1]) liefs sich ein neues *Metallthermometer* patentiren, ebenso C. Sack[2]) ein *Thermometer* für ärztliche Zwecke, dessen Füllung aus einem zehnprocentigen Silberamalgam besteht. Letzteres soll die Wärme besser leiten als reines Quecksilber. — Ein sehr empfindliches *Thermometer*, dessen Füllung aus Luft oder Wasserstoff besteht, construirten A. Le Royer und C. Soret[3]). — A. Steinhausen[4]) beschrieb ein *Luftthermometer und Barometer.*

A. Fock[5]) studirte die Fehlerquellen beim Gebrauch der *Aräometer.* Unbedeutend sind die durch den Auftrieb der Luft und den Einflufs der Temperatur hervorgerufenen, gröfser und stets verschieden, und daher schwer zu corrigiren diejenigen Fehler. welche durch die Capillarspannung der einzelnen Flüssigkeiten bedingt werden. — Die Kaiserliche Normalaichungscommission[6]) beschrieb die neuen, amtlich eingeführten *Gewichtsalkoholometer*, H. Kappeller[7]) das *Ebullioskop*, an dem man die Alkoholvolumprocente direct ablesen kann, A. L. Rousse[8]) Construction und Anwendung Seiner *Milchwaage* (*Galactidensimeter*).

P. Raikow[9]) construirte ein *Volumenometer.*

Greiner und Friedrichs[10]) verbesserten die *Quecksilberluftpumpe* durch Anbringen Ihrer Patenthähne. — Auch E. Pflüger[11]) theilte einige Verbesserungen an der *Quecksilberluftpumpe* mit. — L. Chiozza[12]) liefs sich eine *Luftpumpe* ohne Ventil und Hähne patentiren, während O. N. Witt[13]) eine *Pulsirwasserluftpumpe* empfahl.

C. Liebermann[14]) verdeutlichte durch eine Zeichnung eine rationelle Anordnung der *Wasserluftpumpen.*

N. v. Klobukow[15]) reclamirte den von F. Molnar[16]) be-

---

1) Ber. (Ausz.) 1888, 675. — 2) Daselbst, S. 330. — 3) Arch. ph. nat. [3] 20, 583. — 4) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 193. — 5) Zeitschr. phys. Chem. 2, 296. — 6) Chem. Centr. 1888, 1146 (Ausz.). — 7) Daselbst, S. 652 (Ausz.). — 8) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 275. — 9) Chem. Centr. 1888, 655 (Ausz.). — 10) Daselbst, S. 393 (Ausz.). — 11) Daselbst, S. 1373 (Ausz.). — 12) Daselbst, S. 1299 (Ausz.); Ber. (Ausz.). 1888, 803. — 13) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 499. — 14) Ber. 1888, 2528. — 15) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 468. — 16) JB. f. 1886, 2010.

schriebenen, gleichmäfsig wirkenden *Saugapparat* als identisch mit dem von Ihm[1]) selbst früher angegebenen *Luftpumpenregulator*.

O. Binder[2]) construirte einen *Aspirator* mit constantem Abflufs, R. Müncke[3]) einen combinirten *Saug-* und *Druckapparat*.

P. Raikow[4]) erdachte einen neuen *Heber*, mittelst dessen der Ausflufs continuirlich von den obersten Schichten stattfindet.

Ein *selbstregistrirendes Quecksilberbarometer* wurde in Dingler's polytechnischem Journal[5]) beschrieben und gezeichnet.

T. H. Blakesley[6]) construirte ein neues, „*Amphisbäna*" genanntes *Barometer*, bei dem eine gewisse, durch Quecksilber abgeschlossene Luftmenge mittelst Aenderung ihres Volums ein Mafs des Luftdruckes giebt.

F. Sestini[7]) beschrieb und zeichnete ein *Differentialmanometer*.

E. Pollak[8]) empfahl mehrere zweckmäfsige Formen von *Kühlern*, J. F. Geisler[9]) eine neue Art der *Kühlerbefestigung*.

Eine *automatische Retorte*, die besonders bei der Darstellung von *destillirtem Wasser* eine bedeutende Ersparnifs an Brennmaterial bedingen soll, wurde von T. Maben[10]) construirt.

J. Kjeldahl[11]) schlug für die *Stickstoffbestimmung* einen besonderen *Destillationsapparat* vor. Auf dem Destillationskölbchen sitzt ein kleiner, mit Wasser beschickter Waschapparat; das Wasser geräth ins Kochen und hält in Folge dessen kein Ammoniak, sondern nur die übergespritzte Lauge zurück.

R. Schütze[12]) beschrieb einen *Destillirapparat für jodometrische Arbeiten*.

Einen neuen *Apparat* zur *fractionirten Destillation* construirten T. H. Norton und A. H. Otten[13]), einen *Apparat* zur Inne-

---

[1]) In den JB. nicht übergegangen. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 1465. — [3]) Chem. Centr. 1888, 567 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 817 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1888, 513. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 12, 555. — [6]) Dingl. pol. J. 269, 413. — [7]) Phil. Mag. [5] 26, 458. — [8]) Staz. sperim. agrar. 14, 512. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 386. — [10]) Chem. News 58, 79. — [11]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 881. — [12]) Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 197. — [13]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 388. — [14]) Am. Chem. J. 10, 62.

haltung eines constanten Druckes bei der Destillation im Vacuum W. H. Perkin[1]).

Zur Vermeidung des Stofsens bei der *Destillation* unter vermindertem Druck empfahl W. Markownikow[2]), entweder die inneren Glaswände zu versilbern oder an einem Ende geschlossene, 3 bis 10 mm lange *Capillarröhrchen* in die Flüssigkeit zu werfen.

Apparate zur fractionirten *Destillation* im *Vacuum* construirten Sp. W. Newbury[3]), P. Raikow[4]), E. v. Boyen[5]) und J. W. Brühl[6]).

An Apparaten zur *Reinigung* resp. *Destillation von Quecksilber* brachten A. F. Weinhold[7]), C. Bohn[8]) und B. Karsten[9]) Verbesserungen an.

Verbesserte *Filterständer* wurden von D. B. Dott[10]), sowie G. H. Bostock[11]) beschrieben.

O. Hehner und H. D. Richmond[12]) veröffentlichten Studien über *Filtration* und schlugen eine eigenthümliche, aus dem Original ersichtliche Faltung des Filters vor. Dieselbe soll eine sehr rasche Filtration bedingen und vor dem Faltenfilter noch den Vorzug haben, dafs sie sich auch bei quantitativen Arbeiten verwenden läfst.

W. Fresenius[13]) schlug eine allgemeinere Anwendung von *Asbest* beim *Filtriren* vor.

C. E. Munroe[14]) empfahl für gewisse Zwecke *metallische Filter*, welche man dadurch erhält, dafs man in dem Gooch'schen[15]) *Siebtiegel* eine bestimmte Menge *Ammoniumplatinchlorid* vorsichtig glüht, wobei das metallische *Platin* als eine Art Filz zurückbleibt, durch den sich *oxalsaurer Kalk*, *schwefelsaurer Baryt* u. s. w. gut abfiltriren lassen.

1) Chem. Soc. J. 53, 689; Chem. News 57, 247. — 2) Ber. (Ausz.) 1888, 57. — 3) Am. chem. J. 10, 362. — 4) Chem. Centr.. 1888, 846 (Ausz.). — 5) Daselbst, S. 1019 (Ausz.). — 6) Ber. 1888, 3339. — 7) Chem. Centr. 1888, 164 (Ausz.); vgl. auch JB. f. 1879, 1087. — 8) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 79. — 9) Ann. Phys. Beibl. 12, 672. — 10) Chem. Soc. Ind. J. 7, 830. — 11) Chem. News 57, 213. — 12) Chem. Centr. 1888, 391 (Ausz.). — 13) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 32. — 14) Chem. News 58, 101. — 15) JB. f. 1878, 1039; f. 1885, 1880.

T. M. Drown[1]) schlug für die Filtration von *Kohlenstoff* besondere *Filter* vor.

A. B. Clemence[2]) wendet bei *schwer filtrirenden Flüssigkeiten* den Kunstgriff an, dafs Er die Spitze des Filters abschneidet und die Oeffnung durch einen Wattepfropf verschliefst.

P. Raikow[3]) gab einen *Apparat* an zum *Abfiltriren* und *Auswaschen* von *Niederschlägen* im *Vacuum* oder in einer specifischen Atmosphäre, ferner eine neue Vorrichtung zum *schnellen Filtriren*, speciell von nicht krystallinischen Niederschlägen. — Auch C. Jones[4]) gab Rathschläge zum *Schnellfiltriren.*

R. Hirsch[5]) verbesserte die von O. N. Witt[6]) vorgeschlagene *Filtrirvorrichtung.*

F. C. J. Bird[7]) construirte einen *Apparat* zum *Aufwärtsfiltriren*, dessen nähere Beschreibung ohne Zeichnung nicht möglich ist.

Zum *Filtriren bei höherer Temperatur* schlug C. Liebreich[8]) vor, den Trichter mit einer dünnen Bleirohrspirale zu umwinden, durch welche heifses Wasser oder Dampf geleitet wird.

E. Bauer[9]) theilte eine einfache Methode mit zur Trennung schwer filtrirbarer, schleimiger oder colloidaler *Niederschläge* durch *Diffusion.* Der Trichter wird unten so weit abgefeilt, dafs die Spitze des Filters darüber hinaussieht. Letztere läfst man in Wasser tauchen, das häufig gewechselt wird. — Des weiteren empfahl Derselbe[10]) einen verbesserten *Gährapparat* und einen zweckmäfsigen *Dialysator.*

Auch A. Schneider[11]) beschrieb einen *Dialysator* für Versuchszwecke.

G. Neumann[12]), sowie A. Wahl[13]) gaben *Filtrirvorrichtungen* zum selbstthätigen Auswaschen der *Niederschläge* an.

Verbesserungen an *Spritzflaschen* wurden von J. Sobieczky

[1]) Chem. News 57, 223. — [2]) Daselbst 58, 178. — [3]) Chem. Centr. 1888, 816 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 503. — [5]) Dingl. pol. J. 268, 96. — [6]) JB. f. 1886, 2041. — [7]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 636. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 387. — [9]) Dingl. pol. J. 269, 574. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 11. — [11]) Chem. Centr. 1888, 505 (Ausz.). — [12]) J. pr. Chem. [2] 38, 85. — [13]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 645 (Ausz.).

und V. Hölbling[1]), N. Luzi[2]), M. Wernecke[3]), G. W. Slatter[4]) mitgetheilt. Für die von Letzterem beschriebene Form beanspruchte A. E. Johnson[5]) die Priorität.

Auch E. Beutell[6]) beschrieb eine Vorrichtung an *Spritzflaschen*, welche das Mitreifsen von Luftblasen verhindert.

C. Liebermann[7]) empfahl zu *Exsiccatoren* für lichtempfindliche Substanzen dickes, braungelbes Glas. — Auch R. Frühling[8]) beschrieb einen praktischen, leicht transportablen *Exsiccator*, desgleichen E. Pollak[9]).

R. Müncke[10]) construirte einen *Trockenkasten* für gleichmäfsige Temperaturen bis 100°, R. Ulsch[11]) sowie auch R. Rempel[12]) besondere *Apparate* zur Bestimmung der *Trockensubstanz* in *Gerste*, *Malz* etc.; E. Pafsburg[13]) sowie P. Schoop[14]) *Vacuumtrockenapparate*, W. Thörner[15]) einen säurefesten *Trockenschrank*.

Gasdruckregulatoren erfanden A. Batelli und M. Martinetti[16]), ebenso auch S. Holmann[17]); einen *Thermoregulator*, speciell für niedrige Temperaturen, beschrieb W. Dafert[18]).

Bergkrystall- und *Glasgewichte* sollen zur Verhütung elektrischer Erscheinungen nach der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission[19]) frei unter einer Glasglocke aufbewahrt werden.

H. Unger[20]) beschrieb ein *Pyknometer* für feste Körper, die leichter sind als Wasser, J. Joly[21]) eine *hydrostatische Waage*.

L. L. de Koninck[22]) empfahl sehr zweckmäfsige *Apparate* zu Wägen von *Niederschlägen* auf tarirten *Filtern*.

Einen *Apparat* zur Darstellung von englischer *Schwefelsäure* stellte F. Wilbrandt[23]), einen solchen zur Darstellung von *absolutem Alkohol* J. Habermann[24]) zusammen.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 365. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1225 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 389. — [4]) Chem. News **58**, 171. — [5]) Daselbst, S. 182. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 287. — [7]) Ber. 1888, 2529. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 629. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 386. — [10]) Chem. Centr. 1888, 567 (Ausz.). — [11]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 497. — [12]) Daselbst. — [13]) Dingl. pol. J. **269**, 223. — [14]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 499. — [15]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 511. — [16]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 83. — [17]) Daselbst, S. 649. — [18]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 388. — [19]) Chem. Centr. 1888, 656 (Ausz.). — [20]) Daselbst, S. 1145 (Ausz.). — [21]) Phil. Mag. [5] **26**, 266. — [22]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 689. — [23]) Chem. Centr. 1888, 166 (Ausz.). — [24]) Daselbst, S. 817 (Ausz.).

N. v. Klobukow[1]) construirte eine *Sicherheitsretorte zur Gasbereitung.* — J. St. Johnson[2]) empfahl eine einfache Form eines *Gasentwickelungsapparates.* — Auch Pollak und Wilde[3]) lehrten einen *Apparat* zur constanten *Gasentwickelung* kennen, der sich besonders zur Darstellung von *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Kohlensäure* eignet.

Einen *Apparat* zur Darstellung gröſserer Mengen von *Sauerstoff* construirte B. Tacke[4]), einen solchen zur *Chlor*entwickelung A. Vosmaer[5]).

J. Martin[6]), sowie auch J. H. S. Dagger[7]) beschrieben als neu schon bekannte Formen von *Schwefelwasserstoffapparaten.* — Auch P. Chautemille[8]) empfahl einen *Apparat* zur Entwickelung von *Schwefelwasserstoff.*

E. Rattenbury Hodges[9]) beschrieb einen einfachen *Apparat* zur Gewinnung einer wässerigen Lösung von *schwefliger Säure.*

Y. Schwartz[10]) construirte einen *Apparat* zur Verdichtuug von *Schwefeldioxyd* und zur Messung seiner Tension.

Auch K. Olszewski[11]) empfahl einen *Apparat* zur Verflüssigung von *Gasen.*

E. Lehmann[12]) schlug eine zweckmäſsige, sehr einfache und billige Verbesserung des Marsh'schen *Arsenapparates*, C. de la Harpe und F. Reverdin[13]) eine solche des Bunsen'schen *Apparates* zur Bestimmung des *Mangansuperoxyds* und der *Chromate* vor.

O. Ostersetzer[14]) beschrieb einen neuen *Apparat* zur directen Bestimmung der *Kohlensäure.*

F. Schydlowski[15]) construirte einen *Apparat* zur Bestimmung des *Kohlensäure*gehaltes der *Luft*, sowie auch anderer Gasmischungen, welcher auf der *Diffusion* der Gaſe durch poröse Platten und Messung der dadurch hervorgerufenen Druckdifferenz beruht.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 467. — [2]) Chem. News 57, 213. — [3]) Chem. Centr. 1888, 845, 990 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 505. — [5]) Daselbst, S. 638. — [6]) Chem. News 58, 99. — [7]) Daselbst, S. 127. — [8]) Chem. Centr. 1888, 1228 (Ausz.). — [9]) Chem. News 58, 187. — [10]) Chem. Centr. 1888, 652 (Ausz.). — [11]) Krak. Akad. Anz. 1888, 28. — [12]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 193. — [13]) Chem. Zeitg. 12 (1888), 104. — [14]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 27. — [15]) Daselbst, S. 712.

Auch H. Wolpert[1]) liefs sich Neuerungen an *Taschenapparaten* zur Prüfung der *Luft*, mit unmittelbarer Ablesung des Kohlensäuregehaltes und des Reinheitsgrades patentiren.

Modificirte *Absorptionsröhren* wurden von J. T. White[2]), eine neue Form des *Eudiometers* von W. Marcet[3]) vorgeschlagen.

H. Drehschmidt[4]) erfand eine *Gasbürette*, welche eine von Temperatur- und Druckschwankungen unabhängige Messung der Gase gestattet. Dieselbe soll vor der Hempel'schen[5]) verschiedene Vorzüge haben und schliefst sich vielfach an die von Pettersson[6]) angegebene an.

G. Neumann[7]) construirte eine *Gasbürette*, welche als *Hydrometer*[8]), als Bunte'sche[9]) Bürette, als Zulkowsky'scher[10]) *Stickstoff*bestimmungsapparat, sowie endlich als Lunge'sches[11]) *Nitrometer* benutzt werden kann.

G. Lunge[12]) verbesserte sein *Nitrometer*[13]) durch Anbringen des Patenthahnes von Friedrichs[14]). — Derselbe[15]) construirte einen dem Nitrometer ähnlichen Apparat zur Reduction von *Gas*volumina auf Normaldruck und -temperatur.

Zu demselben Zweck fertigte F. Hurter[16]) einen Mafsstab an, auf welchem Druck und Temperatur aufgetragen werden, worauf ein Index das reducirte Volumen angiebt.

Verbesserte *Apparate* zur *Gasanalyse* wurden von J. F. Willard[17]), F. Fischer[18]) und W. Thörner[19]) vorgeschlagen.

Zur Untersuchung von *Ofengasen* modificirte V. Eggertz[20]) die Bunte'sche[21]) *Bürette*, F. Schwackhöfer[22]), sowie auch P. Naef[23]) den Orsat'schen *Apparat*.

---

1) Ber. (Ausz.) 1888, 862; vgl. JB. f. 1887, 2491. — 2) Chem. News 58, 166. — 3) Arch. phys. nat. [3] 20, 489. — 4) Ber. 1888, 3242. — 5) JB. f. 1885, 1892. — 6) JB. f. 1886, 1901. — 7) J. pr. Chem. [2] 38, 85. — 8) JB. f. 1887, 2426. — 9) JB. f. 1878, 1041, 1096. — 10) JB. f. 1876, 1047. — 11) JB. f. 1879, 1107; f. 1885, 2004. — 12) Ber. 1888, 376. — 13) Im JB. nicht näher beschrieben; vgl. Zeitschr. anal. Chem. 1887, 50; Chem. Centr. 1888, 361. — 14) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 472 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1888, 859; Chem. Centr. 1888, 991 (Ausz.). — 15) Chem. Soc. Ind. J. 7, 806. — 16) Am. Chem. J. 10, 53. — 17) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 367. — 18) Daselbst, S. 377; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 487. — 19) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 369. — 20) JB. f. 1878, 1041, 1096. — 21) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 370. — 22) Daselbst. — 23) JB. f. 1876, 1048.

A. Siegert[1]) beschrieb einen von Ihm und W. Dürr construirten *Apparat*, den *Dasymeter*, zur Ermittelung des *Wärmeverlustes von Kamingasen.*

A. Beutell[2]) ersann ein *Absperrventil* gegen *Luft*, sowie einen Absorptionsapparat für *Büretten*, hauptsächlich beim Titriren mit Barytwasser anzuwenden.

G. H. Bostock[3]) construirte einen luftdichten Verschlufs für *Reductionsflaschen.*

Einen *Glashahnverschlufs* für chemische *Apparate*, sowie eine *Pipette* mit heberartigem Auslaufrohr und Glaszunge liefs sich C. Gerhardt[4]) patentiren.

Auch B. Gerdes[5]) nahm ein Patent auf eine neue *Pipette.*

R. Schütze[6]) empfahl besondere Formen einer *Trockenflasche*, sowie einer *Mefsflasche* mit *Bürette.*

E. Pollak[7]) beschrieb eine Vorrichtung, welche gleichzeitig *Tropftrichter* und Mariotte'sche Flasche ist.

Greiner und Friedrichs[8]) construirten zwei *Büretten*, bei denen Ab- und Zuflufs durch den gleichen, doppelt durchbohrten *Patenthahn*[9]) erfolgt.

W. O. Atwater und C. D. Woods[10]) theilten Ihre Beobachtungen über *Büretten* und *Pipetten* mit. Ganz enge, wohl gereinigte Büretten mit enger Ausflufsöffnung gestatten nach Ihren Versuchen Messungen, deren wahrscheinlicher Fehler nur 0,001 bis 0,002 ccm für 10 ccm beträgt.

Bei den von G. Kroupa[11]) vorgeschlagenen *Ventilbüretten* läfst sich mittelst eines eingeschliffenen Glasstabes, der durch eine Schraube gehoben wird, der Abflufs sehr genau reguliren.

F. A. Morgan[12]) arbeitet mit *Flaschenbüretten*, bei denen die verbrauchte Titrirflüssigkeit gewogen wird.

L. L. de Koninck[13]) beschrieb eine *Bürette* zum *Titriren*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1300 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 287. — [3]) Chem. News 57, 213. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 265, 378. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1300 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 1144 (Ausz.). — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 387. — [8]) Daselbst, S. 470. — [9]) Chem. Centr. 1888, 361. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 494. — [11]) Chem. Centr. 1888, 593 (Ausz.). — [12]) Daselbst, S. 1145 (Ausz.). — [13]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 187.

von heifsen Flüssigkeiten, O. Binder[1]) eine praktische *Ausflufsspitze* für *Büretten*.

Ein neuer *Titrirapparat*, dessen Beschreibung ohne Zeichnung nicht möglich ist, zum schnellen und sicheren Einstellen des Nullpunktes, wurde H. Oppermann[2]) patentirt.

Verbesserte *Extractionsapparate* zur *Fettbestimmung* construirten J. Graftian[3]), O. Förster[4]), A. A. Lumsden[5]), C. M. Ring[6]), P. Böfsneck[7]), F. Schmidt und Hänisch[8]), W. H. Kent und O. Grothe[9]), G. Barthel[10]) (ohne Kühlung), J. J. Barlow[11]). Die meisten sind Modificationen des Soxhlet-schen Apparates. Gegen den von Barlow vorgeschlagenen erhob E. Knecht[12]) verschiedene Einwände.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 178. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 550. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1404. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 173. — [5]) Chem. News 57, 235. — [6]) Daselbst. — [7]) Chem. Centr. 1888, 392. — [8]) Ber. (Ausz.) 1888, 330. — [9]) Chem. Centr. 1888, 594. — [10]) Helfenb. Ann. 1888, 32. — [11]) Chem. News 57, 56. — [12]) Daselbst, S. 91.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

W. Geipel[1]) und E. Grawes[2]) hielten Vorträge über die Stellung und die Aussichten der *Elektricität* in ihrer Anwendung auf das *Ingenieurwesen.*

Ein längerer Bericht in Dingler's Journal[3]) über *Neuerungen* an *Elektromotoren (Dynamomaschinen)* enthielt nur die Beschreibung neuer Apparate und Constructionen.

Renard[4]) beschrieb die leichte *elektrische Batterie* für den Ballon La France. In derselben werden Zink- und mit Platin überzogene Silberelektroden nebst einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Salzsäure (gewöhnlich 11° Bé.) angewendet. Das Ganze ist in einem System von Ebonit- oder Glasröhren untergebracht.

C. L. R. E. Menges[5]) hat ein Verfahren zur *Reduction* oder Dissociation *von Verbindungen mittelst elektrischer Glühhitze* angegeben, bei welchem hauptsächlich der Uebelstand der Verfahren von Siemens[6]) und Cowles[7]), dafs die Reduction nur in nächster Umgebung des elektrischen Lichtbogens stattfindet, vermieden werden soll. Zu diesem Zwecke bereitete Er die Elektroden aus

---

[1]) Dingl. pol. J. **268**, 313. — [2]) Daselbst, S. 318. — [3]) Daselbst, S. 351; **270**, 49, 114. — [4]) Daselbst **270**, 187. — [5]) Daselbst **267**, 318 (Patent). — [6]) JB. f. 1883, 1663. — [7]) JB. f. 1885, 2010, 2013.

dem Gemenge der zu reducirenden Substanzen, Kohle und einem Bindemittel in Form von Stäben oder Platten und liefs den Procefs unter Druck vor sich gehen.

L. Grabau[1]) gab ein *Verfahren* und einen zugehörigen *Apparat* zur *Schmelzung* oder auch *Reduction* von *Metallen* mittelst des *elektrischen Lichtbogens*, gewünschten Falles unter Gewinnung von *Legirungen* an, bei welchem die Schmelzung nicht direct durch den Lichtbogen selbst, sondern continuirlich innerhalb eines flüssigen Metallpoles unter der Oberfläche und durch die Hitze desselben stattfindet. Der hierzu nöthige Schmelztiegel aus feuerfestem Material, dessen durchlochter Deckel die negative Kohlenelektrode trägt, wird in einen Behälter eingesetzt, der mit schlechten Wärmeleitern versehen ist. Das gepulverte Material wird mittelst einer Prefsvorrichtung durch den Boden des Tiegels unterhalb des flüssigen Poles eingeführt, und das Schmelzgut fliefst mit der Polmasse beständig durch ein seitliches Rohr ab. Durch ein zweites, tiefer liegendes Rohr wird die flüssige Polmasse in Form eines als Leitungsdraht dienenden, vorwärts rückenden Metallstabes continuirlich ergänzt. Soll die flüssige Polmasse nicht ergänzt werden, so kann an Stelle des Metallstabes ein Kohlenstab eingeführt werden.

Derselbe[2]) hat eine eigens construirte, aus siliciumfreiem, feuerfestem, die Elektricität nicht leitendem Materiale verfertigte *Polzelle* zur *elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen* angegeben.

Nach einem von C. Stolp[3]) angegebenen Verfahren der *elektrolytischen Gewinnung von Metallen* werden die gemahlenen Erze in einem aus geharztem Holz bestehenden Gefäfse, unter Verwendung von Kohlenelektroden und einer Kochsalzlösung (Meerwasser) als Elektrolyten, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Hierbei soll die Erzmasse vom Elektrolyten nur durchtränkt sein und letzterer nicht ganz bis zur Oberfläche

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 903 (Patent). — [2]) Chem. Centr. 1888, 167 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 20 (Patent). — [3]) Chem. Centr. 1888, 162 (Patent); Dingl. pol. J. 268, 121 (Patent).

der Erzmasse reichen. Andererseits mufs der Strom so regulirt werden, dafs das entstehende Chlor nur die Metalle chlorirt und nicht als solches entweicht. Nicht genügend leitende Erze werden mit Holzkohlenpulver vermischt. Aus den erhaltenen Chloridlösungen lassen sich dann die Metalle auf elektrolytischem Wege fällen.

A. Watt[1]) beschrieb die *elektrochemische Färbung von Metallen*. Danach kann man gut vernickelte Kupferplatten mit allen Farben des Regenbogens versehen, wenn man dieselben als positiven Pol in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Blei taucht, den negativen Pol sehr nahe an die vernickelte Platte heranrückt und einen Strom aus drei kleinen Zinkkupferelementen hindurchsendet (*Metallochromie*). In einigen Sekunden ist das Maximum der Färbung erreicht. Wird der negative Pol aus einem entsprechenden Drahtgerippe hergestellt, so kann man auf den Platten Zeichnungen erzeugen. Die Bleibäder müssen stets neutral erhalten werden, da der aus Metallsuperoxyd bestehende Beschlag von Säuren wieder gelöst wird. Auf Messingstücken können schwarze Verzierungen mittelst Platinchlorür erzeugt werden. Braune und schwarze Ueberzüge erhält man auch auf frisch verkupferten Messinggegenständen, wenn man dieselben in ein Bad aus 0,32 g schwefelsaurem Baryt und 31 g Wasser taucht, hierauf in warmem und heifsem Wasser wäscht und reibt. Auch schwefelsaures Kali oder Ammoniak können angewendet werden.

In den Mineral Resources of the United States[2]) wurde eine Statistik der *Metallproduction* und *-einfuhr* veröffentlicht.

K. Eichhorn[3]) veröffentlichte theoretische Betrachtungen über die *Methode der Reduction von Metallen und Metalloïden* aus ihren Verbindungen vermittelst Kohlenstoffs unter Zuhülfenahme von in der Masse der letzteren aufgespeicherter Wärme. Diese Methode soll sich auf den Wassergasprocefs unter Zuhülfenahme hoher Temperaturen stützen und sollen dabei der Reduc-

[1]) Dingl. pol. J. 267, 20. — [2]) Mineral Resources of the United States 1887, 10 bis 144. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1635 (Ausz.).

tionsprocefs und die Wärmeerzeugung einander alternirend folgen. Er entwickelte dies an der Darstellung von Schwefel aus Schwefeldioxyd und von Zink aus Zinkoxyd.

T. Fletcher[1]) beschrieb das *Schweifsen* und *Löthen* der *Metalle*, insbesondere des Eisens, mittelst eines Leuchtgas-Sauerstoffgebläses, bei welchem letzteren comprimirter Sauerstoff verwendet wird.

J. Braun[2]) besprach das Verhalten des *Wassers* gegen *Metalle* auf Grund der von M. Müller[3]) gefundenen Resultate.

H. Fleck[4]) hat Versuche über die *Löslichkeit* einiger *Metalle* in verdünnter *Essigsäure* und in schwacher *Natronlauge* ausgeführt und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten: 1. Durch Wasser werden *Kupfer* und *Zinn*, letzteres nur bei höheren Temperaturen, schwach angegriffen; es ist denkbar, dafs, zumal in Betreff des Kupfers, diese Erscheinung auf Spuren von Ammoniak zurückzuführen ist, von welchem das Wasser selten ganz frei ist. 2. *Blei* und *Zink*, zumal ersteres, werden von Wasser in nicht geringem Mafse oxydirt. Diese Oxydation ist bei Blei um so höher, je höher die Temperatur ist. Nur bei Zink findet in dem Falle, wo Luft und Wärme gleichzeitig auf das Metall wirken, eine Abnahme der Oxydation, jedenfalls in Folge mangelnden Wasserstoffsuperoxyds, statt[5]). 3. Die mit der Oxydation der Metalle Hand in Hand gehende Trübung des Wassers und der Metalle selbst beruht auf der Bildung in Wasser unlöslicher Metallhydrate und, soviel die atmosphärische Kohlensäure hierbei von Einflufs, auf der Entstehung kohlensaurer Verbindungen. 4. Für die hygienische Praxis ergiebt sich hieraus die Unzulässigkeit von Röhren oder Gefäfsen aus Blei oder Zink zur Leitung oder Aufbewahrung von Wasser und wässerigen Flüssigkeiten. Kochendes Wasser scheint Zink am wenigsten anzugreifen. 5. Verdünnte Essigsäure (ein- bis zweiprocentige) wirkt auf alle vier Metalle auflösend ein. Die Lösung wächst mit zunehmender Concentration der Säure,

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 510; Chem. News 57, 40 (Corresp.). — [2]) Chem. Centr. 1888, 1189 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2524 ff. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1626 (Ausz.). — [5]) Vgl. Traube, JB. f. 1885, 364 ff.

Temperatur und mit dem Zutritt der Luft. 6. Bei Luftabschlufs und in der Kälte werden Kupfer und Zinn nur wenig angegriffen. 7. Gefäfse von Kupfer, Zinn, Blei und Zink dürfen zur Aufbewahrung oder Verarbeitung essigsaurer Flüssigkeiten niemals Verwendung finden; Blei- und Zinkgefäfse am allerwenigsten. Selbstverständlich können auch für solche Flüssigkeiten, welche leicht sauer werden (Milch, Bier, Wein), Gefäfse von Kupfer, Zinn, Zink oder Blei nur bedingungsweise Verwerthung finden. 8. Bedingungen sind unter anderem der physiologische Nachweis der Unschädlichkeit essigsaurer Metalllösungen von denjenigen Concentrationen, welche bei den Versuchen beobachtet wurden. 9. Schwache Aetzlauge (einprocentige Natronlauge) wirkt, zumal bei Luftzutritt und dann hauptsächlich in der Wärme, auf Zinn, Blei und Zink auflösend, so dafs ein längeres Verweilen derartiger Flüssigkeiten in Röhren oder Gefäfsen von Zinn, Zink oder Blei stets die Auflösung dieser Metalle bedingt. 10. Die Zeitdauer hat bei der Einwirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle einen hervorragenden Einflufs, namentlich unter gleichzeitigem Luftzutritt. Besonders bemerkenswerth ist die Einwirkung der Natronlauge auf Zinn bei 20° und unter 24stündiger Lufteinwirkung; dieser zunächst tritt die Einwirkung der Essigsäure auf Blei und Zink unter gleichen Verhältnissen in den Vordergrund. 11. Unter gleichzeitigem Einflufs höherer Temperaturen werden die genannten Metalle viel intensiver angegriffen, die Metalllösungen also concentrirter.

A. Guyard[1]) beschrieb in ausführlicher Weise die *Metallurgie der Leadville-Erze.*

Nach einem Patente von C. Netto[2]) geht die Reduction von Aetznatron mit Kohle bei der Gewinnung von *Alkalimetallen* aus Aetzalkalien im ununterbrochenen Betriebe anfangs schon bei Rothgluth vor sich, dann mufs aber die Hitze bis zur hellen Weifsgluth gesteigert werden. Die Reaction bei Rothgluth verläuft nach der Gleichung: $4\,NaOH + C_2 = Na_2CO_3 + Na_2$

[1]) United States. Geolog. Survey 12 (1886), 613 bis 753. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 704 (Patent).

$+ 2 H_2 + CO$. Um nun diese hohen Temperaturen zu vermeiden, soll das entstandene Natriumcarbonat abgeführt werden, während ununterbrochen Aetznatron in den geeigneten Apparat einfliefst, ohne dafs atmosphärische Luft eintreten kann.

J. B. Thompson und W. White[1]) liefsen sich folgendes *Verfahren* nebst dem *Apparat* zur *Darstellung von Natrium und Kalium* patentiren. 4 Thle. trockenes Natriumcarbonat werden mit 3 Thln. Theer (oder Glykose und Kohlenwasserstoffen) in gufseisernen Gefäfsen bei dunkler Rothgluth zusammengeschmolzen und das Gemenge dann in liegenden Gasretorten aus Blechkästen bei heller Rothgluth destillirt. Das frei werdende Alkalimetall wird in einer Kammer aufgefangen, in welcher eine nicht oxydirende Atmosphäre durch Verdampfen von Paraffinöl hergestellt wurde. Das als Nebenproduct auftretende Kohlenoxydgas wird verbrannt und zeigt das Erlöschen dieser Flamme das Ende der Reaction an.

A. Martens[2]) berichtete über die Herstellung und Verarbeitung von *Magnesium*, nach Angaben der Aluminium- und Magnesiumfabrik in Bremen. Das Metall wird daselbst nach dem Patent Grätzel[3]) auf elektrolytischem Wege aus Stafsfurter Carnallit gewonnen[4]).

A. Walter[5]) hat ein neues Verfahren zur Gewinnung von *Aluminium* auf dem Wege der *kalt flüssigen Elektrolyse*[6]) angegeben. Danach werden möglichst alkali- und erdalkalifreie Lösungen von Thonerde in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in grofsen, hinter einander geschalteten Bädern nach Art der Feinkupfergewinnung der Einwirkung eines starken Maschinenstromes unter Anwendung platinirter Kupferbleche als Elektroden unterworfen. Das Aluminium scheidet sich als graues Pulver an der Kathode ab und wird nach dem gründlichen Abspülen unter einer Decke von Kochsalz oder Kryolith zusammengeschmol-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 459 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 367 (Patent). — [2]) Chem. Centr. 1888, 562 (Aus.). — [3]) D. R.-P. Nr. 26962; in den JB. nicht übergegangen. — [4]) Vgl. Bunsen, JB. f. 1852, 362. — [5]) Dingl. pol. J. 268, 125 (Patent). — [6]) Vgl. JB. f. 1883, 1664; f. 1884, 1699.

zen. Theils zu Anfang, theils später werden dem Elektrolyten organische Säuren oder besser primäre Alkohole zugesetzt.

A. C. Henderson[1]) hat vorgeschlagen, *Aluminium* durch Zersetzung von Thonerde mittelst des elektrischen Stromes zu gewinnen, wobei Kryolith als Flufsmittel dienen soll. Hierzu gab Er einen geeigneten *Apparat* an. Sollen Aluminiumlegirungen gewonnen werden, so wird die negative Elektrode aus demjenigen Metalle verfertigt, welches mit Aluminium legirt werden soll.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie[2]) wurde das Castner'sche Verfahren zur Herstellung von *Natrium*[3]) und *Aluminium*, wie es auf der Castner'schen Fabrik in Oldbury ausgeführt wird, beschrieben. Das Aluminium wird daselbst aus Aluminium-Natriumchlorid mittelst Natrium in eigens construirten Oefen dargestellt.

Zur Erzeugung eines *elektrometallurgischen Niederschlages* von *Aluminium* wird nach einer Angabe in den Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie[4]) der mit Aluminium zu überziehende Gegenstand einer Aluminiumanode gegenüber als Kathode für einen sehr wenig dichten Strom in ein Bad gesenkt, das aus 50 Thln. Alaun, 100 Thln. Wasser und 10 Thln. Aluminiumchlorid besteht, welche Lösung auf 100° erhitzt, abgekühlt und dann noch mit 39 Thln. Cyankalium versetzt wird.

C. Netto[5]) hat das Verfahren zur Gewinnung von *Aluminium* aus Kryolith oder Chloraluminium und Natrium unter Vermeidung der bei demselben auftretenden Uebelstände dahin modificirt, dafs Er 100 Thle. Kryolith mit 30 bis 100 Thln. abgeknistertem Kochsalz bei Rothgluth in einem feuerfesten Thontiegel mit aufgesetztem Deckel zusammenschmolz und dann in die Schmelze mittelst eines besonderen Gefäfses auf den Boden des Tiegels 35 Thle. Natrium einführte. Er beschrieb hierzu die nothwendigen Vorrichtungen und Apparate. Das nach diesem Verfahren gewonnene Aluminium soll nur 1,0 bis 1,5 Proc. Verunreinigungen enthalten.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 442 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 588; Chem. News 58, 64. — [3]) JB. f. 1887, 2497. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 692. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 705 (Patent); Dingl. pol. J. 269, 398.

The Alliance Aluminium Comp.[1]) gewann *Aluminium* nach dem Verfahren von Netto[2]). Hierbei wurde das nöthige Natrium aus reinem Aetznatron und Coaks hergestellt. Andererseits wurde Kryolith mit Chlornatrium gemischt und geschmolzen und das Natrium in die Schmelze eingetragen. Zu dieser Reduction sind für 1 Thl. Aluminium 5,5 Thle. Natrium erforderlich.

J. B. Thompson und W. White[3]) schlugen vor, bei der Darstellung von *Aluminium* mittelst metallischen Natriums das betreffende Aluminiumsalz (z. B. Kryolith) mit dem Natrium vor dem Einbringen in den Reductionsofen in einem Wasserbade bei 100° im Tiegel innig zu vermischen, wodurch unliebsame Explosionen vermieden werden. Sie beschrieben zu demselben Zwecke auch einen eigens gebauten *Ofen.*

E. C. Kleiner-Fiertz[4]) gab ein Verfahren zur Herstellung von *Aluminium* oder anderen *Leichtmetallen* aus ihren Doppelfluorverbindungen und einem Alkali mittelst des elektrischen Lichtbogens an und beschrieb hierzu einen geeigneten *Apparat.* Danach wird das Schmelzen und Zersetzen der Masse ohne äufsere Erwärmung durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisirten Masse eingebetteten Elektroden bewerkstelligt; das Leichtmetall scheidet sich an der negativen Elektrode aus und das Doppelfluoralkali des Rohmaterials wird aus der aus Bauxit oder Thon bestehenden Behälterauskleidung regenerirt.

D. G. Reillon, S. T. Montagne und O. L. Bourgerel[5]) liefsen sich ein Verfahren zur Gewinnung von *Aluminium* aus *Schwefelaluminium*[6]) patentiren. Danach wird Thonerde, mit Theer gemischt, unter Luftabschlufs geglüht, die zerkleinerte Masse in eine Retorte gebracht und Schwefelkohlenstoff eingeleitet, wobei folgender Procefs vor sich gehen soll: $2\,Al_2O_3 + 3\,C + 3\,CS_2 = 2\,Al_2S_3 + 3\,CO$. Das gebildete Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 443. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 332 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 169 (Patent). — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 267 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 142 (Patent). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 142 (Patent); Dingl. pol. J. 269, 392. — [6]) Vgl. Niewerth, JB. f. 1884, 1703.

aluminium soll dann durch Einleiten von Kohlenwasserstoffgas (Leuchtgas) reducirt werden, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und Aluminium zurückbleibt.

H. Pemberton jun.[1]) hielt einen Vortrag über den relativen Werth des *Aluminiums* und seiner *Legirungen.*

E. Walsch[2]) schlug vor, bei der *Zinkgewinnung* im Cupolofen über die Beschickung eine Lage von Kohlen oder kohlenstoffhaltigen Massen aufzugeben. Die durch Reduction des Zinkoxydes entstehende Kohlensäure wird bei der im Ofen gehaltenen Temperatur von 760 bis 820° durch die aufgeschichtete Kohle zu Kohlenoxyd reducirt; letzteres Gas entweicht dann mit den Zinkdämpfen. Nach diesem Verfahren wird die Oxydation der Zinkdämpfe vermieden.

P. Heil[3]) hat einen neuen *Zinkdestillationsofen* mit stehenden Retorten beschrieben, durch welchen die von Kosmann[4]) angeführten Uebelstände des bisher geübten Zinkdestillationsverfahrens behoben werden sollen.

Nach einer Mittheilung im Chemischen Centralblatt[5]) erhält man einen spiegelnden *Zinküberzug* auf *Kupfer* oder *Messing*, wenn man das im Handel vorkommende Zinkgrau (im Wesentlichen fein vertheiltes Zink) mit einer concentrirten Aetznatronlösung einige Zeit hindurch kocht und dann in die Flüssigkeit die zu verzinkenden Gegenstände einträgt. Erhitzt man auf diesem Wege verzinkte Kupfergegenstände in Olivenöl auf etwa 120 bis 140°, so vereinigt sich die Zinkschicht mit dem Kupfer zu einer Schicht von *Tombak* oder Lyoner Gold.

Nach Föhr[6]) enthielt ein im Handel vorkommendes, zum *Entsilbern* von *Werkblei* bestimmtes *Zink* 2,75 Proc. Blei, 0,61 Proc. Eisen, 0,07 Proc. Kupfer und Zinn; dasselbe war wahrscheinlich aus alten Abfällen gewonnen und zeigte sich zum Entsilbern von Werkblei unbrauchbar. Gewisse Bestandtheile des Handelszinks lassen auf die Herkunft desselben schliefsen; z. B. ist ein Gehalt

---

[1]) Chem. News 58, 227. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 552 (Patent). — [3]) Dingl. pol. J. 269, 399 (Patent). — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. Centr. 1888, 503 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 156 (Ausz.).

an Schwefel ein Kennzeichen für Blendezink gegenüber dem Galmeizink, ebenso lassen die oben angeführten, durch die Analyse gefundenen Bestandtheile darauf schliefsen, dafs dieses Zink kein Hüttenzink war.

M. Müller[1]) berichtete über eine auffällige Zerstörung von aus *Zinkblech gefertigten Fallröhren* durch *Meteorwasser* und über den *Ammoniakgehalt* dieses Wassers in der kälteren Jahreszeit. Die betreffenden Fallröhren führen das Meteorwasser von der mit Kupferblech gedeckten Kuppel des Residenzschlosses in *Braunschweig* zur Erde; sie zeigten an der dem Gebäude zuliegenden Seite starke Corrosion. Die an den corrodirten Stellen befindliche Kruste war oben braun gefärbt und Kupferoxyd enthaltend, während die unteren Partien heller erschienen und wesentlich Zinkoxyd enthielten. Die Gesammtkruste enthielt in Salzsäure Unlösliches 1,55 Proc., Wasser und Organisches (Rest) 2,05 Proc. und

CuO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CO_2	SO_3	ZnO	CaO
20,81	12,91	5,75	2,52	50,97	3,44 Proc.

Als Ursache der Corrosion ergab sich somit die Berührung des Zinks mit Kupfer bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Die Ueberführung des letzteren von der Kuppelbedeckung in die Zinkfallröhren fand ihre Erklärung in dem hohen Ammoniakgehalt des Meteorwassers und insbesondere des Schneewassers in der kalten Jahreszeit. Schnee ist nach den ausgeführten Versuchen nicht nur im Stande, beim Fallen Ammoniak aufzunehmen, sondern auch beim Liegen reichlich, besonders an den oberflächlichen Schichten, zu absorbiren. Das Ammoniak stammt von der unvollständigen Verbrennung von Kohlen, Torf und dergleichen her und tritt in dicht bewohnten Stadttheilen stärker auf, als in weniger bevölkerten. Dem entsprechend wurde auch der Schnee in ersteren Stadttheilen reicher an Ammoniak befunden; ebenso ist der in der Nacht gesammelte Schnee ärmer an Ammoniak, als der bei Tage gefallene. Auch am Harze wurden derartige Bestimmungen von Ammoniak im Schnee ausgeführt, welche eben-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 240.

falls das Resultat ergaben, dafs der Schnee an der Oberfläche reichlich Ammoniak zu absorbiren im Stande ist. Er gab auch einen *Apparat* zur schnellen colorimetrischen Bestimmung des *Ammoniaks* in Wasser an.

E. Donath und F. Müllner[1]) besprachen die vorgeschlagenen Methoden zur *Entzinnung* der *Weifsblechabfälle*[2]); Sie haben gefunden, dafs zur Entzinnung auf kaltem Wege ein Gemisch aus 10 Thln. roher Salzsäure, 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 10 Thln. Wasser am zweckmäfsigsten ist, und dafs bei der Entzinnung durch ein kochendes Säuregemisch die Concentration desselben nicht unter folgende Mischungsverhältnisse herabgehen soll: 10 Thle. rohe Salzsäure, 1 Thl. concentrirte Salpetersäure und 30 bis 40 Thle. Wasser. Für die Ausfällung des Zinns mit Zink müssen die auf kaltem Wege erhaltenen Zinnlösungen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt werden. Zum Einschmelzen sollen die gut gewaschenen, ausgeprefsten und getrockneten Zinnschwämme mit etwas Theer zu einer dickteigigen Masse angemacht und unter Zusatz von 10 bis 15 Proc. Zinngranalien in einem hessischen Tiegel im Windofen erhitzt werden.

Nach C. B. Schultze[3]) werden zur *Rückgewinnung von Zinn*, namentlich aus *verzinnten Eisenabfällen*, die Materialien mit käuflicher, verdünnter Schwefelsäure digerirt; die Flüssigkeit neutralisirt man dann mit Zinkasche, filtrirt über metallisches Zink und gewinnt derart Eisen und Kobalt als basische Salze, sowie das Zink als Sulfat. Die Metallreste werden dann bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure und hierauf mit sauren Lösungen von Eisenoxydsalzen behandelt. Die hierbei entstehenden Lösungen filtrirt man über metallisches Eisen, wodurch Wismuth und Kupfer gefällt werden, und digerirt die Filtrate mit Zinn und Eisenhydroxyd; endlich werden die Flüssigkeiten abermals über Eisen filtrirt, wobei sich zuerst Zinn und dann Nickel ausscheiden.

---

[1]) Dingl. pol. J. **267**, 179. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2018. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1112 (Patent).

W. Stercken[1]) hat die Beschreibung der *Herstellung* von *Weifsblech* fortgesetzt[2]).

E. Mathey[3]) hat in Verfolgung Seiner Studien über die Abscheidung des *Wismuths*[4]) gefunden, dafs sich dieses leicht von geringen, hartnäckig anhängenden Kupfermengen befreien läfst, wenn man dasselbe mit etwas Schwefelwismuth zusammenschmilzt, wobei sich Schwefelkupfer bildet und noch eine entsprechende Menge Wismuth abgeschieden wird.

Nach V. und E. Rouff[5]) soll man zur *Darstellung von Chrom* und *Chromlegirungen* ein inniges Gemenge der neutralen oder sauren Chromate der Alkalien oder alkalischen Erden mit Kohle und Kieselsäure (oder sauren Silicaten, Boraten oder Borsäure) zur Rothgluth erhitzen. Die hierbei in Freiheit gesetzte Chromsäure wird durch die Kohle zu metallischem Chrom reducirt. Fügt man dem Gemenge noch geeignete Erze (Eisen-, Mangan-, Kupferoxyd) hinzu, so werden direct Chromlegirungen erhalten. Auf diese Weise sind *Chromeisen*, *Chromsilicium* und *Chromwolfram* dargestellt worden.

Nach R. Austin[6]) erhält man schöne *elektrolytische Eisenniederschläge*, wenn man ein Bad aus gleichen Theilen Ferrosulfat und Magnesiumsulfat von der Dichte 1,555, das mit Magnesiumcarbonat gesättigt wurde, und als Anode eine Eisenplatte von gleicher Gröfse wie das zu überziehende Object verwendet.

Nach Leo-Wiborg[7]) sind eigenthümlicher Weise die höher oxydirten *Eisenerze*, wie Rotheisenstein, leichter *reducirbar* als die niedrigeren Oxydstufen des Eisens (z. B. Magnetit). Der Hauptgrund dieser Erscheinung dürfte in der Fähigkeit des Eisenoxydes liegen, das Kohlenoxdgas nach der Gleichung $2CO = C + CO_2$ schon bei 400° zu dissociiren. Es wurde ein *Versuchsapparat* construirt, der die im Hochofen sich vollziehenden Processe möglichst nachzuahmen gestattet. Zur Untersuchung

---

1) Dingl. pol. J. 267, 9, 481. — 2) JB. f. 1887, 2521. — 3) Monit. scientif. [4] 2, 319. — 4) JB. f. 1887, 2522. — 5) Chem. Centr. 1888, 881 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 333 (Patent). — 6) Chem. Centr. 1888, 157 (Ausz.). — 7) Daselbst, S. 232 (Ausz.).

wird die reducirte Probe im verschlossenen Gefäfse mit Salzsäure gelöst, der entweichende Wasserstoff volumetrisch bestimmt und das Oxydul titrirt. Aus dem gefundenen Wasserstoff ist das metallische Eisen und aus der Differenz das Oxydul zu berechnen.

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal[1]) über *Neuerungen im Eisenhüttenwesen*, der hauptsächlichst die Beschreibung neuer Oefen und Apparate, sowie die Besprechung commercieller Verhältnisse enthält, konnte nur Nachstehendes entnommen werden. — Danach eignet sich der *steierische Magnesit* (90 bis 96 Proc. Magnesiumcarbonat enthaltend) ganz besonders zur Verwendung im basischen Herdschmelzofen. — Nach F. W. Harbord giebt der Wailes'sche Ofen bei der *Entphosphorung* phosphorreicher *Erze* ganz vorzügliche Resultate. — v. Langer machte einige Mittheilungen über die Heizung von Martin-Oefen mit Wassergas. — Die aus Tilden, W. Chandler, Roberts-Austen und T. Turner bestehende Commission der British Association for the Advancement of Science hat einen Bericht über die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von *Silicium* auf *Stahl* veröffentlicht. Das Ergebnifs der Untersuchungen war folgendes: Setzt man Silicium in der Form von siliciumreichem Roheisen dem reinsten Bessemereisen zu, so fliefst das Metall ruhig in die Formen, selbst wenn der Zusatz nur einige hundertstel Procente Silicium beträgt. Dafür ist aber das Eisen rothbrüchig, besonders bei schwacher Rothgluth, trotzdem es sich in der Schweifshitze gut bearbeiten läfst. Die Rothbrüchigkeit steigt mit dem Siliciumgehalt. Bei gewöhnlicher Temperatur war das Eisen zähe und zeigte der Siliciumgehalt wenig oder gar keinen Einflufs. Silicium steigert die Elasticitätsgrenze und Zugfestigkeit, vermindert aber die Dehnung und die Querschnittsverminderung; schon einige hundertstel Procente haben in dieser Hinsicht Einflufs. Beim Zerreifsen zeigt die Bruchfläche eine seidenartige bis krystallinische Beschaffenheit, während bei dem durch einen Schlag hervorgerufenen Bruch die Bruchfläche mehr derjenigen von Werkzeugstahl gleicht, besonders

[1]) Dingl. pol. J. **268**, 63; **269**, 289.

wenn der Siliciumgehalt ein höherer ist. Die Härte steigt mit dem Siliciumgehalt und zwar entsprechend der Zugfestigkeit. Bei einem Gehalte von 0,4 Proc. Silicium und 0,2 Proc. Kohlenstoff konnte der Stahl bei hohen Temperaturen nur schwer bearbeitet werden, kalt dagegen war er zähe; auch konnte er gehärtet und als Drehstahl gut verwendet werden. In einigen Fällen enthielt das Eisen oxydirtes Silicium, welches dasselbe verschieden beeinflufste; meistens machte es das Eisen dem ursprünglichen Bessemereisen ähnlich. Mangan ändert das Verhalten des siliciumreichen Eisens sehr; es erzeugt weniger Rothbrüchigkeit und kann man deshalb damit das Eisen leichter walzen und schmieden, selbst bei Anwesenheit mehrerer zehntel Procente Silicium. Die geringe Dehnungsfähigkeit bleibt aber bestehen und aus diesem Grunde ist für die meisten Fälle Silicium in weichem Stahl besser nicht enthalten. — A. Laude Long und R. Howson haben zur Herstellung von „*Fasereisen*“ vorgeschlagen, Tiegel-, Martin- oder Bessemerstahl durch Eingiefsen in Wasser zu granuliren, die Granalien in einem Flammofen unter einer Decke von Schlacke zu entkohlen und zusammenzuschweifsen, wie bei dem Puddeln. Die gebildeten Luppen werden hierauf unter dem Hammer bearbeitet.

H. Bergius und Comp.[1]) haben ein Verfahren angegeben zur *Befreiung eisenhaltiger Körper* von ihrem *Eisengehalt*, unter eventueller Gewinnung von *Aluminiumchlorid* (*-bromid* oder *-jodid*). Zu diesem Zwecke werden die eisenhaltigen Materialien zuerst zur Entfernung des Wassers geglüht; hierauf leitet man über die glühende Masse ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Chlorgas. Durch das Kohlenoxyd wird das vorhandene Eisenoxyd zu Eisen reducirt und dieses vom Chlor in Eisenchlorid übergeführt, welches verflüchtigt und in Vorlagen aufgefangen wird. Das Verfahren kann dadurch modificirt werden, dafs man dem Materiale Kohle beimischt und darüber ein Gemenge von Luft und Chlor oder von Kohlensäure und Chlor leitet; auch kann das Chlor durch Salzsäure ersetzt werden. Oder man

---

[1]) Dingl. pol. J. 267, 317 (Patent).

mischt die Materialien mit Kohle und einem Salze, welches leicht Chlor oder Salzsäure abgiebt. An Stelle des Kohlenoxydes kann Wasserstoff und an Stelle des Chlors in allen Fällen Jod oder Brom, ferner die entsprechende Halogenwasserstoffsäure treten. War das Material thonerdehaltig, so entsteht nach der Bildung des Eisenchlorids *Aluminiumchlorid*, oder für den Fall, dafs noch Kochsalz beigemischt wurde, das entsprechende Doppelsalz.

Nach P. C. Gilchrist[1]) soll bei der *Erzeugung von Flufseisen* ein basisch ausgefütterter Siemens-Martin-Ofen mit Roheisen, Kalk oder Kalkstein in der üblichen Weise beschickt und nach dem theilweisen oder vollständigen Einschmelzen der Beschickung in den Ofen eine andere, in einer basischen Bessemerbirne gleichzeitig geschmolzene Beschickung einschliefslich der Schlacke abgelassen werden. Auf diese Weise wird das bekannte kalte Einsetzen von Abfalleisen vermieden.

Nach einer Abhandlung von C. Ledebur[2]) war der Erfinder des *Mitisgusses* P. Nordenfelt, der diese *Eisen*erzeugung, welche unter Benutzung eines Zusatzes von 0,05 bis 0,1 Proc. Aluminium vor sich geht, zuerst in Schweden einführte. Durch diesen Zusatz soll die Schmelztemperatur des Schmiedeeisens um 160 bis 280° erniedrigt werden. C. Ledebur kritisirte diese Ansicht und ist der Meinung, dafs der Zusatz von Aluminium zum Eisen das in letzterem enthaltene Eisenoxydul zerstöre und hierdurch das Eisen dünnflüssiger mache.

W. J. Keep, C. F. Mabery und L. D. Vorce[3]) haben eingehende Versuche über den Einflufs des *Aluminiums* auf *Gufseisen* (*Mitisgufs*) angestellt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: Schon geringe Zusätze von Aluminium (selbst 0,10 Proc.) zum weifsen Eisen bewirken dichten Gufs; die Dichte und graue Farbe des letzteren steigert sich mit dem Anwachsen des Aluminiumgehaltes; Aluminium bewirkt die Umwandlung des gebundenen Kohlenstoffes in Graphit im Augenblicke des Erstarrens ohne Rücksicht auf die Dauer der Abkühlung; plötzliche Wärme-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 552 (Patent); Dingl. pol. J. 269, 267. — [2]) Dingl. pol. J. 267, 397 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 605 (Ausz.).

entziehung verhindert daher die Graphitbildung nicht; in Folge der Graphitausscheidung findet auch kein Einbrennen von Formsand in die Gufsstücke statt; Aluminium im Eisen erhöht dessen Zugkraft und Widerstand gegen Stofs und Schlag und vermindert den Elasticitätsverlust.

T. Turner[1]) hat gefunden, dafs ein *Gufseisen* mit im Mittel 0,46 Proc. gebundenem Kohlenstoff, 1,31 Proc. Silicium, 0,53 Proc. Phosphor, 0,06 Proc. Schwefel und 0,99 Proc. Mangan den allgemeinen Anforderungen am besten entspricht.

W. Spring[2]) hat sich mit der Frage beschäftigt, warum *Eisenbahnschienen* beim Gebrauch weniger leicht *rosten*, als beim Lagern, und ist zu dem Schlusse gekommen, dafs diese Erscheinung durch die Bildung von magnetischem *Eisenoxyduloxyd* begründet ist. Anfänglich rosten die im Gebrauche befindlichen Schienen ebenfalls rasch; der auf solche Schienen ausgeübte starke Druck bringt jedoch dann eine Umsetzung hervor, indem sich aus dem Eisen und dem Eisenoxyd das widerstandsfähige Eisenoxyduloxyd bildet. Versuche ergaben in der That, dafs Gemenge von feinen Eisenplättchen mit feuchtem Eisenoxydhydrat, einem Drucke von 1000 bis 1200 Atmosphären ausgesetzt, in Eisenoxyduloxyd übergehen und dafs die oberflächliche Schicht von im Gebrauche befindlichen Schienen zum grofsen Theil aus diesem Oxyd besteht.

E. Prost[3]) hat das Verhalten von *weifsem Gufseisen* (mit einem Gehalt von 3,13 Proc. Gesammtkohlenstoff, 2,67 Proc. gebundenem Kohlenstoff, 0,46 Proc. Graphit, 2,65 Proc. Phosphor und 0,91 Proc. Silicium) gegen *Salzsäure* verschiedener Concentration (29,227 bis 469,400 g Chlorwasserstoff im Liter) untersucht und hat gefunden, dafs mit Zunahme der Concentration der Säure die Menge des Rückstandes abnimmt und dessen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor wächst. Der Eisengehalt des Rückstandes nimmt jedoch mit der Zunahme der Concentration der Säure ab. Der vorhandene Wasserstoff ist nach

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 200. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 16, 47; Bull. soc. chim. [2] 50, 215. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 16, 151, 216.

Prost's Ansicht nicht allein an den Kohlenstoff gebunden. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf Gufseisen bilden sich wahrscheinlich auch organische, schwefelhaltige Verbindungen.

Nach A. Ledebur[1]) ist die bisher gebräuchliche Unterscheidung des im *Eisen* enthaltenen *Kohlenstoffes* in gebundene (amorphe) Kohle und Graphit dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht mehr entsprechend. Gestützt auf Seine Untersuchungen[2]) und jene von Müller[3]), Osmond und Werth[4]) sowie Abel[5]) unterscheidet Er nunmehr: 1. *Härtungskohle*, die sich in den meisten Eisensorten vorfindet, beim Lösen des Eisens in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur als stark riechender Kohlenwasserstoff entweicht und beim Auflösen des Eisens in Salpetersäure (Dichte 1,2) anfänglich als schwarzer Rückstand hinterbleibt, der sich nach einigen Minuten ohne sichtbare Gasentwickelung auflöst; diese Kohle ertheilt dem Eisen seine Härte. 2. *Gewöhnliche Carbidkohle*, Fe_3C, welche sich in allen Eisensorten vorfindet und beim Lösen des Eisens in stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure als eine bei relativ niedriger Temperatur entzündliche graue oder graubraune Masse zurückbleibt; sie löst sich in der genannten Salpetersäure beim Erwärmen nur langsam unter Braunfärbung der Flüssigkeit ohne Gasentwickelung auf. Sie bedingt die Weichheit und Geschmeidigkeit des Eisens. 3. *Graphitische Temperkohle*, eine bisher noch wenig beobachtete Form, von graphitähnlicher Beschaffenheit, die sich beim langen Glühen des Eisens aus den beiden anderen Formen bildet. Sie ist tief schwarz, amorph, glanzlos und wird weder von kochenden Säuren gelöst noch verflüchtigt; beim anhaltenden, oxydirenden Glühen brennt diese Kohle fort. 4. Die bekannte Form von *Graphit.*

F. Osmond[6]) hat Seine in Gemeinschaft mit Werth[7]) ausgeführten Untersuchungen über die *Umwandlungen* des *Eisens*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1635 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 2019, 2022. — [3]) Daselbst, S. 2026. — [4]) Daselbst, S. 2028 f. — [5]) Daselbst, S. 2022. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 12, 325; Ann. min. [8] 14, 5. — [7]) JB. f. 1885, 2028 f.; f. 1886, 2031.

und *Kohlenstoffes* in den *Eisen-* und *Stahlsorten*, sowie dem *weifsen Gufseisen* ausführlich publicirt.

Th. Turner[1]) hat Seine Versuche[2]) über den Einflufs von *Silicium* auf die Eigenschaften von *Eisen* und *Stahl* fortgesetzt und nunmehr Mischungen von weichem Stahl (mit 0,55 Proc. Mangan, 0,06 Proc. Phosphor, 0,05 Proc. Schwefel und 0,16 Proc. Kohlenstoff) mit einem solchen von einem Gehalte an 10 Proc. Silicium hergestellt und untersucht. Besonders berücksichtigt wurden hierbei die Elasticitätsgrenze, das Zerreifsgewicht, die Längenausdehnung, die Querschnittsverringerung, die Schweifsbarkeit und Brüchigkeit der erzielten Producte. Bei einem Gehalte von mehr als 0,15 Proc. Silicium nehmen die Elasticitätsgrenze und das Zerreifsgewicht zu, während die Dehnbarkeit abnimmt und der Bruch krystallinisch oder körnig wird. Unterhalb 0,15 Proc. ist der Gehalt an Silicium auf die genannten Eigenschaften des Stahles nahezu ohne Einflufs. Alle siliciumhaltigen Proben lassen sich gut schweifsen, wenn der Gehalt an Silicium nicht weniger als 0,5 Proc. beträgt.

Odelstjerna[3]) berichtete über *Chromroheisen* und *Martinchromstahl.* Nach Seinen Versuchen gelingt es, mit Hülfe des aus norwegischen Erzen bereiteten Chromroheisens einen vorzüglichen Martinstahl zu gewinnen, der den englischen Tiegelstahl weit übertrifft. Da dieser Stahl sich schwieriger härten läfst, darf dessen Kohlenstoffgehalt 0,9 Proc. nicht übersteigen. Es sollen enthalten: Extraweicher *Chromstahl* 0,25 Proc. Kohlenstoff und 0,25 bis 1,50 Proc. Chrom; weicher Chromstahl 0,50 Proc. Kohlenstoff und 0,25 bis 1,50 Proc. Chrom; harter Chromstahl 0,75 Proc. Kohlenstoff und 0,25 bis 1,50 Proc. Chrom; extraharter Chromstahl 0,90 Proc. Kohlenstoff und 0,25 bis 2,00 Proc. Chrom.

Nach einem Bericht von Leo[4]) hat Carlsson folgende Modification des *Bessemerprocesses* in Schweden vorgeschlagen. Das zu verwendende Roheisen enthält 1.5 bis 2,0 Proc. Silicium,

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 844. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1585; f. 1885, 1921, 2021, 2022. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1315 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 233 (Ausz.).

0,1 bis 0,15 Proc. Mangan und 4,0 Proc. Kohle (wovon 0,1 Proc. gebundene Kohle und 3,9 Proc. Graphit). Zur Ausführung des Processes wird das Roheisen im Converter fünf bis sechs Minuten geblasen und beim Erscheinen der Flamme ein bestimmter Theil unter sorgfältiger Abschlackung als „Reductionsmetall" in eine besondere Pfanne ausgegossen. Hierauf wird das Blasen fortgesetzt, bis das Product in weiches Eisen verwandelt ist, sodann etwas weiches Manganeisen und endlich das Reductionsmetall wieder hinzugesetzt. Das Reductionsmetall enthält gewöhnlich 4,15 Proc. Kohle, 0,05 Proc. Silicium und 0,07 Proc. Mangan, während das Product vor Zusatz des Manganeisens und des Reductionsmetalles einen Gehalt von 0,05 Proc. Kohle, 0,03 Proc. Mangan, 0,02 Proc. Schwefel und Spuren von Silicium besitzt. Im Schlufsproduct findet sich gewöhnlich 0,2 Proc. Kohle und 0,02 Proc. Silicium. Die entstehende Schlacke kann eher als ein Trisilicat als ein Disilicat aufgefafst werden.

Kosmann [1]) hielt einen Vortrag über die *Natur* des *Stahles* mit Bemerkungen über die heutigen Anschauungen bezüglich dieses Gegenstandes. In demselben definirte Er gehärteten Stahl als die Verbindung höherer Wärmetönung und geringerer Volumendichte und ungehärteten Stahl als jene mit niederer Verbindungswärme und gröfserer Volumendichte. Es sprechen ferner alle Gründe dafür, dafs man auch in dem gehärteten Stahle den Kohlenstoff in chemischer Bindung vorhanden anzusehen hat und dafs jene anderen Deutungen von einer Legirung des Eisens mit Kohlenstoff aufzugeben sind.

Zur Herstellung von *Schweifsstahl* sollen nach E. D. Wassel [2]) die zu behandelnden Eisenstücke (alte Schienen, Stäbe u. s. w.) in einem oscillirenden Ofen, dessen aus Kesselblech hergestellter Boden mit einem aus Eisenerz und pulverisirten, feuerfesten Ziegeln hergestellten Futter ausgekleidet ist, zur Kirschrothgluth erhitzt, dann mit geschmolzener Schlacke überdeckt und weiter erhitzt werden, bis der gewünschte Gehalt des Materiales an Kohlenstoff erreicht ist.

---

[1]) Dingl. pol. J. 270, 190 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 415 (Patent).

B. Pensky[1]) berichtete über *Volumveränderungen* beim *Härten* von *Stahlstäben.*

C. F. Rydberg[2]) hat Untersuchungen über die *Veränderungen* im *physikalischen Zustande des Stahles* (mit nicht mehr als 1 Proc. Kohlenstoff) beim *Anlassen* ausgeführt und folgende Resultate erhalten: 1. Gehärteter Stahl geht durch directes Erwärmen bis auf 500° und darauf folgende langsame Abkühlung in den weichen Zustand über; 2. partielles Weichwerden findet schon bei Temperaturen unter 100° statt, und man kann wenigstens die Erwärmung nicht höher als bis 60° treiben, ohne dafs dieses deutlich erscheint; 3. wenn die Temperatur des Anlassens constant bleibt, so schreitet das Weichwerden mit der Zeit fort, wobei der galvanische Leitungswiderstand continuirlich abnimmt und sich einer bestimmten Grenze nähert; 4. unter denselben Umständen findet eine continuirliche Verkürzung der Länge des Stahles statt, wobei sich dieselbe einer bestimmten Grenze nähert; 5. diese beiden Erscheinungen scheinen in Uebereinstimmung mit den Gesetzen, welche für molekulare Nachwirkung gültig sind, stattzufinden[3]); 6. die Temperatur der Härtungsflüssigkeit ist nicht mafsgebend für die Temperatur, bei welcher das Weichwerden anfängt.

E. Mercadier[4]) hat Untersuchungen über die Bestimmung der *Constanten* und des *dynamischen Elasticitätscoëfficienten* des *Stahles* ausgeführt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

J. Rey[5]) besprach die Vortheile der *Coaksgewinnung* am Platze der *Stahlhütten.*

E. Priwoznik[6]) theilte nachstehende *Analysen* aus dem Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien[7]) mit:

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 635. — [2]) Daselbst, S. 309. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 2517 f. — [4]) Compt. rend. 107, 27, 82. — [5]) Ann. min. 12, 121. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 301. — [7]) Vgl. JB. f. 1887, 2504 bis 2509.

Weisses Roheisen aus Eisenerz:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff, gebunden	3,431	3,338	3,594	3,556	3,650	3,725
Graphit	—	—	—	—	0,220	—
Silicium	—	0,060	0,136	0,113	0,140	0,116
Mangan	1,312	1,095	1,382	0,948	1,650	0,695
Kupfer	Spur	0,043	0,048	0,001	—	—
Schwefel	0,027	0,024	0,024	0,028	0,017	0,022
Phosphor	0,049	0,049	0,051	0,061	0,059	0,073

Die dazu gehörigen *Schlacken* (F. Lipp und H. Peterson):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	37,35	39,90	41,40	41,90	38,75	42,85
Titansäure	—	—	0,08	—	—	—
Thonerde	7,05	6,90	5,81	5,65	8,50	12,37
Manganoxydul	11,67	11,01	12,35	13,06	12,01	11,99
Eisenoxydul	1,35	1,80	2,06	2,70	1,52	4,89
Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Kalk	27,03	25,95	22,76	22,63	22,43	16,98
Magnesia	14,09	12,31	13,77	12,07	14,55	9,02
Kali und Natron	1,35	0,95	0,87	1,81	0,97	1,57
Schwefelcalcium	0,37	0,66	0,56	0,31	0,762	0,40
Phosphorsäure	0,025	0,02	0,027	0,023	0,034	0,03

Martinflufseisen vom basischen Processe in Donavitz bei Leoben enthielt:

	C	Si	Mn	Cu	Co	S	P
I.	0,050	0,018	0,025	0,010	0,006	0,022	0,036
II.	0,065	0,014	0,310	0,004	Spur	0,044	0,055.

Ein in den Handel gebrachtes, angeblich reducirendes Schmelzmittel, „*Leukon*“ genannt, bestand aus 2 Thln. Quarzpulver und 1 Thl. Soda. — Zur Untersuchung von *Chromerz* schlug Er das Glühen von 0,5 g des fein gepulverten Minerales mit 3 g Natronkalk im Porcellantiegel in der Muffel des Goldprobirofens vor. Die Schmelze wird dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, die Lösung mit einer gewogenen Menge Eisen-

doppelsalz reducirt und der Ueberschufs des letzteren mit Chamäleon titrirt.

Elbers[1]) schrieb einen Aufsatz über die *Bildung kieselsaurer Schlacken*, in welchem Er folgende Eintheilung der Schlacken traf: a) *Beständige Silicataluminatschlacken*, mit der beispielsweisen Zusammensetzung 29 Proc. SiO_2, 16,50 Proc. Al_2O_3, 50,55 Proc. CaO und dem aus Sulfiden bestehenden Rest; b) *Aluminatschlacken*, welche bei gutem Ofengange sich in Thonerdesilicatschlacken umsetzen und der Zusammensetzung von 37,50 Proc. SiO_2, 8,58 Proc. Al_2O_3, 28,00 Proc. CaO, 20,00 Proc. MgO entsprechen; c) *thonerdehaltige Schlacken* mit dem Sauerstoffverhältnisse 1,5:1 (Thonerde als Basis), die ihrer Constitution und praktischen Bedeutung nach noch wenig untersucht sind.

J. H. L. Vogt[2]) hat einige Bemerkungen über die *Zusammensetzung* der *krystallisirten Schlacken* als Erwiderung auf die diesbezügliche Publication von Rammelsberg[3]) veröffentlicht, in welcher Er sich hauptsächlichst über die Verbindungsweise der Thonerde in den *Augitschlacken* äufserte. Weiter besprach Er die in den Schlacken auftretenden tetragonalen Mineralien (*Melilith* und *Gehlenit*); Er fand in denselben ein *neues, tetragonales*, nicht Thonerde führendes *Mineral*, mit Kalk als Hauptbase, das sich in mineralogischer Beziehung sehr eng an Melilith anschliefst und wahrscheinlich die Zusammensetzung $(RO)_3.(SiO_2)_2$ oder $(RO)_4.(SiO_2)_3$ besitzt. Endlich berichtete Er über *künstlichen Magnesiaglimmer*, der sich fast immer in den Rohschlacken des Kafveltorp-Kupferwerkes in Schweden ausscheidet, und welcher sich von dem natürlichen nur wenig unterscheidet. Das stete Vorhandensein von Fluorid in der Schmelzmasse scheint eine nothwendige Bedingung für die Bildung des Glimmers zu sein.

Th. Ide Bowler[4]) beschrieb die *Verarbeitung* der *Kobalterze* in China.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1314 (Ausz.). — [2]) Daselbst, 806, 985 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2551 f. — [4]) Chem. News 58, 100.

Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roefsler [1]) in Frankfurt a. M. erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur *Gewinnung* von *Kobalt* und *Nickel* aus Abfalllaugen. Danach werden diese Laugen mit Zink und einer gröfseren Menge Cementkupfer behandelt, wobei sich Nickel und Kobalt auf dem Cementkupfer niederschlagen. Wird dann letzteres mit sauren Kupfervitriollaugen behandelt, so lösen sich Kobalt und Nickel auf, während entsprechende Mengen Kupfer ausfallen. Zu diesem Verfahren lassen sich nur Chloridlaugen benutzen, und müssen demnach etwaige Sulfate erst durch Chloralkalien umgesetzt werden.

Nach einer Notiz in Dingler's Journal [2]) wird in Mons in Belgien mit grofsem Vortheil zum *Vernickeln* mittelst *Elektricität* ein Bad verwendet, das aus 1 kg Nickelsulfat, 0,725 kg neutralem weinsteinsaurem Ammoniak, 0,005 kg Gerbsäure und 20 Litern Wasser hergestellt wird. Die Salze müssen im vollkommen neutralen Zustande und die Lösungen der Materialien im filtrirten Zustande verwendet werden. Mit diesem Bade und einem ganz schwachen Strome kann man auf irgend welchem Metall eine dicke Schicht Nickel niederschlagen.

Havemann [3]) hat Sein Verfahren zur directen *Bleigewinnung* [4]) dahin abgeändert, dafs Er nunmehr die Bleierze in ein Bad von geschmolzenem Eisen eintaucht.

A. Schertel [5]) theilte *Analysen* von *Producten* der *Bleiarbeit* der fiscalischen Hüttenwerke bei Freiberg mit. Die Untersuchung von Werkblei I. von reicher Erzarbeit der Muldener Hütten, II. von gewöhnlicher Erzarbeit und III. von Schlackenarbeit derselben Hütten, sowie IV. von Erzarbeit der Halsbrückner Hütte und V. der Schlackenarbeit der letzteren Hütte ergab:

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 904 (Patent). — [2]) Dingl. pol. J. 267, 478 (Ausz.); Chem. Centr. 1888, 436 (Ausz.). — [3]) Dingl. pol. J. 269, 369 (Patent). — [4]) JB. f. 1886, 2041. — [5]) Chem. Centr. 1888, 155 (Ausz.).

	I.	II.	III.	IV.	V.
Silber	1,790	0,470	0,430	0,830	0,516
Kupfer	0,632	0,225	0,121	0,328	0,699
Wismuth	0,034	0,019	0,022	0,047	0,032
Cadmium	—	—	0,002	—	0,003
Zinn	1,490	1,354	0,078	0,650	0,871
Arsen	1,159	1,826	0,134	0,540	0,388
Antimon	6,215	0,958	0,480	0,976	0,358
Nickel und Kobalt	—	—	—	0,010	0,011
Eisen	0,005	0,007	—	—	—
Zink	0,003	0,002	0,008	—	—
Schwefel	—	0,051	0,015	—	—

Die Werke werden durch einen Saigerprocefs von etwa 90 Proc. des Kupfergehaltes, sowie von Nickel, Kobalt, Eisen, Schwefel und einem Theil des Arsens befreit. Zur Entfernung des Zinns, Arsens und Antimons werden die gesaigerten Bleie auf einem Raffinirherde eingeschmolzen und an die Oberfläche der Metalle zunächst Luft, dann Wasserdampf geblasen. Es bilden sich hierdurch Verbindungen der Zinnsäure, Arsensäure, und Antimonsäure mit Bleioxyd. So gereinigte Bleie, und zwar I. raffinirtes Erzblei der Muldener Hütte, II. raffinirtes Schlackenblei derselben Hütte, III. raffinirtes Erzblei der Halsbrückner Hütte und IV. raffinirtes Schlackenblei derselben Hütte, enthielten:

	I.	II.	III.	IV.
Silber	1,76	0,84	1,063	0,775
Kupfer	0,157	0,102	0,209	0,104
Wismuth	0,122	0,064	0,098	0,114
Arsen	Spur	Spur	0,002	0,001
Antimon und Zinn	0,019	0,011	0,026	0,017

In einem eisernen Cylinder befindliches Werkblei wurde ferner 24 Stunden lang in einen Raum gestellt, dessen Temperatur

höher lag als der Schmelzpunkt des Bleies. Nach dem Erkalten wurden von oben und unten Scheiben zur Untersuchung entnommen. Die Analysen ergaben:

	Spec. Gew.	Ag	Cu	Bi	Sn	As	Sb	
Oben . . .	10,321	0,421	1,324	0,132	0,941	2,164	0,700	Proc.
Unten . . .	10,824	0,403	0,034	0,042	?	1,980	0,749	„

	Fe	Ni	Zn	S	
Oben . . .	0,103	0,029	0,016	0,500	Proc.
Unten . . .	0,009	—	0,003	—	„

E. Prost[1]) untersuchte die *bleihaltigen Rückstände* aus den *Zink*destillationsöfen der Umgebung von Lüttich. Diese Rückstände können mechanisch in zwei Theile getheilt werden, nämlich in sogenannte feine Asche und in Körner; dieselben enthielten:

	Feine Asche			Körner		
Blei	18,25	bis	17,22	9,75	bis	7,25
Kieselsäure	15,52	„	16,00	24,00	„	20,65
Eisen	36,50	„	38,10	29,05	„	30,00
Zink	6,14	„	5,00	3,61	„	3,21
Kalk	5,40	„	6,15	5,60	„	6,62
Kohlenstoff (ungefähr) .	3	„	3	—	„	—
Silber pro Tonne . . .	340	„	340 g	310	„	225 g

Er führte verschiedene Versuche mit wechselndem Erfolg aus, um aus diesen Rückständen unter Zufügen von Kieselsäure, Kalk und Thonerde das *Blei* und das *Silber* zu gewinnen.

Carnelley und W. Frew[2]) haben Versuche ausgeführt über den Einfluſs von gelöschtem Kalk, Kalkstein, Sand, Calciumsilicat und anderen Stoffen auf Blei, um Aufschluſs über die Ursachen der *Corrosion* von *Wasserleitungsröhren* aus *Blei*[3]) zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden die Materialien mit Wasser zu einem Brei angerührt, ein gewogenes Stück Blei eingetaucht und nach zwei bis vier Wochen der Gewichtsverlust bestimmt. Die Versuche wurden zum Theil bei Luftzutritt, zum Theil bei Luftabschluſs ausgeführt. Die gewonnenen Resultate waren folgende: 1. In fast allen Fällen wird das Blei bei Luftzutritt

[1]) Bull. soc. chim. 49, 682. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 15, 78; Dingl. pol. J. 268, 186. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 365; f. 1887, 2523 ff.

mehr angegriffen, als bei Luftabschlufs. Dieser Unterschied tritt besonders bei denjenigen Stoffen hervor, welche die gröfste Wirkung auf Blei zeigen. Thonerdehydrat und blauer Thon wirken ausnahmsweise etwas mehr bei Luftabschlufs. Bei Calciumcarbonat, altem Mörtel, Calciumsilicat, oder einer Mischung von Calciumcarbonat und Kalk verursacht Zutritt oder Abschlufs von Luft fast keinen Unterschied. Kaliumnitrat dagegen zeigt ein merkwürdiges Verhalten: bei Luftzutritt wirkt es beinahe so stark auf Blei wie Wasser allein, bei Luftabschlufs vermindert es aber die Corrosion so stark wie Calciumsilicat. 2. Die Wirkung von Wasser auf Blei wird bei Luftzutritt durch die Gegenwart von Ammoniumnitrat oder gelöschtem Kalk, bei Luftabschlufs durch Calciumsulfat, sowie auch durch eine Mischung von gelöschtem Kalk und Sand bedeutend erhöht. Alle anderen untersuchten Stoffe, sogar auch Kaliumnitrat, vermindern bei Zutritt und auch bei Abschlufs von Luft die Wirkung von Wasser auf Blei. 3. Gelöschter Kalk wirkt in allen Fällen viel mehr corrodirend als Wasser allein, und wenngleich durch die Gegenwart von Sand diese Wirkung vermindert wird, zerstört doch frischer Mörtel Bleiröhren, die mit ihm in Berührung sind, sehr bald. Alter Mörtel dagegen wirkt, wie Calciumsilicat und -carbonat und im geringen Mafse Torf, schützend. 4. Von grofser Wichtigkeit ist die Beobachtung, dafs Sand, Calciumcarbonat, alter Mörtel, Calciumsilicat und eine Mischung von Sand und Calciumcarbonat einen bedeutend schützenden Einflufs auf das Blei ausüben. Eine Mischung von Kalkstein und Sandstein ist diesbezüglich bedeutend wirksamer, als die beiden Stoffe getrennt für sich. 5. Calciumsilicat verhindert die corrodirende Wirkung von Kalium- und Ammoniumnitrat völlig, so dafs das Blei nicht mehr angegriffen wird, als von Wasser, welches Calciumsilicat allein enthält. Sand und eine Mischung von Sand und Calciumcarbonat wirken ähnlich, doch nicht so stark schützend, bei Gegenwart der Nitrate. 6. Die schützende Wirkung von Calciumcarbonat scheint nicht von der Gegenwart von Kohlensäure und der Bildung von Dicarbonat abzuhängen. 7. Magnesia verhindert die Corrosion ebenso stark wie Calciumsilicat.

G. Flögel[1]) hat Beiträge zur *Löslichkeit von Blei in Wasser* veröffentlicht. Als Grund zur Ausführung dieser Untersuchung diente der Umstand, dafs das durch Bleirohre geleitete Wasser der Jägerndorfer Realschule sich als bleihaltig erwies. Das dortige Leitungswasser ist sehr weich und enthält nur 6,52 Thle. fester Bestandtheile in 100 000 Thln. Wasser. Die erhaltenen Resultate waren folgende: In sehr verdünnten Bleilösungen, wie im bleihaltigen Wasser vermindert sich mit der Zunahme der behufs Ansäuerung zugesetzten Salpetersäure die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff und kann bei bedeutendem Säureüberschufs ganz aufhören. Durch Kochen wird in Wasser gelöstes Blei vollständig niedergeschlagen und zwar um so rascher, je härter das Wasser ist; und umgekehrt, ein Wasser löst um so weniger Blei, je härter, und um so mehr, je weicher dasselbe ist[2]). Zum Zwecke des Auffindens und der quantitativen Bestimmung von Blei in durch Bleiröhren geleitetem Wasser ist Ansäuern mit Salpetersäure vor dem nothwendigen Concentriren durch Abdampfen nicht zu empfehlen. Ungeschwefelte Bleirohre geben mehr Blei an das Wasser ab, als geschwefelte. Das Jägerndorfer Leitungswasser kommt bezüglich seines Lösungsvermögens für Blei dem destillirten Wasser sehr nahe. Um unschädliches Wasser zu erhalten, ist dasselbe erst nach reichlichem, in raschem Strome erfolgtem Auslaufen der Leitung zu entnehmen. So lange Kohlensäure und Luft in Wasser nicht gelöst sind, bleiben sie ohne Einflufs auf die Löslichkeit des Bleies, dagegen wird letztere durch gelöste *Kohlensäure* bedeutend vermindert, durch gelöste *Luft* bedeutend vergröfsert.

C. Heyer[3]) veröffentlichte unter dem Titel „*Ursache* und *Beseitigung* des *Bleiangriffes* durch *Leitungswasser*“ chemische Untersuchungen, welche aus Anlafs der Dessauer Bleivergiftungen im Jahre 1886 ausgeführt wurden. Es ergab sich, dafs, während Zink und Eisen die Bleiaufnahme durch Wasser stark vermindern oder ganz aufheben, Zinn dagegen dieselbe beträchtlich

---

[1]) Separatabdruck. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2523 ff. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1215 (Ausz.).

steigert. Aus diesem Grunde ist vor der Verwendung verzinnter Bleiröhren oder verbleieter Zinnröhren zu warnen. Andere Versuche zeigten, dafs der Gehalt des Wassers an Kalksalzen dessen Verhalten gegen Blei nicht wesentlich beeinflufst, dafs aber sowohl weiches als hartes Wasser, wenn dasselbe freie *Kohlensäure* enthält, stark auf das *Blei* einwirkt. Es empfiehlt sich demnach, das Wasser zunächst durch Kalksteinpulver von der freien Kohlensäure zu befreien. Auch die Beseitigung der Luft aus dem Wasser verminderte dessen Aufnahmefähigkeit für Blei sehr bedeutend. Durch die Reinigung mit Kalkspathpulver wird das Wasser nur unwesentlich härter. Filtration allein ist bei Anwendung geeigneter Filtermaterialien schon im Stande, ein bleihaltiges Leitungswasser zu entbleien.

G. A. Barbaglia und P. Gucci[1]) haben eine Untersuchung ausgeführt, um die Frage „Wovon hängt die Unschädlichkeit des *Blei's* in Beziehung auf das *Trinkwasser* ab?" zu beantworten. Sie fanden die Ansicht früherer Forscher bestätigt, dafs destillirtes Wasser das Blei, namentlich bei feiner Vertheilung und langem Contact, stark angreift, dafs eine Lösung von Calciumcarbonat in überschüssiger Kohlensäure die lösende Wirkung des Wassers auf Blei sehr abschwächt und dafs im Gegentheile die Sulfate die corrodirende Wirkung befördern. Sie fanden jedoch auch, dafs Blei in Gegenwart von Chlormetallen von reinem Wasser nicht namhaft, dagegen sehr stark angegriffen wird, wenn auch noch Calciumsulfat zugegen ist, und dafs kohlensäurehaltiges Wasser Blei sofort angreift. Sie kamen zu dem Schlusse, dafs die Unschädlichkeit des Blei's bei Wasserleitungen ausschliefslich dem im Wasser enthaltenen Calciumdicarbonat zu verdanken sei[2]) und dafs zur Erreichung des Zweckes schon die geringe Menge Calciumcarbonat genügt, welche beim Kochen von Calciumdicarbonat enthaltendem Wasser gelöst bleibt.

W. Fox[3]) hat beobachtet, dafs beim Aufbewahren von *Petroleum* in mit *Blei* ausgekleideten Gefäfsen letzteres rasch

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 934 (Ausz.); Staz. sperim. agrar. **15**, 88 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2523 ff. — [3]) Chem. News **58**, 39.

angegriffen wurde, wobei ein brauner, aus dem Oxydhydrat, Carbonat und Valerat des Blei's bestehender Niederschlag entstand. Er fand ferner, dafs *Valeriansäure* mit Mennige Bleioxydhydrat, Bleicarbonat und Dibutyl bildet: $2C_4H_9CO_2H + Pb_3O_4 = PbH_2O_2 + PbCO_3 + C_8H_{18}$. Wird Blei mit säurefreiem Petroleum im geschlossenen Rohre am Wasserbade erhitzt, so bildet sich nur Bleioxyd, während Valeriansäure mit Blei und Sauerstoff, oder ein Gemisch von Valeriansäure und Petroleum mit Blei unter Ausschlufs von Sauerstoff, aber sonst gleichen Bedingungen Bleihydroxyd und Bleicarbonat liefern.

M. Malvern W. Iles[1]) hat eine gröfsere Untersuchung der *Schlacken von silberhaltigem Blei* ausgeführt und hierbei deren physikalische Eigenschaften (Dichte, Krystallform, Farbe, Glanz, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit, Magnetismus, Zerreibbarkeit), sowie ihre chemische Zusammensetzung studirt. Diese Schlacken bestehen dem Wesen nach aus Silicaten des Eisens und Calciums und führen stets geringe Mengen von Blei und Silber; aufserdem kommen in denselben auch mitunter Mangan-, Zink-, Aluminium-, Baryum- und Magnesiumverbindungen vor.

Siemens und Halske[2]) haben sich folgende Neuerung bei der *elektrischen Gewinnung von Kupfer und Zink* patentiren lassen. Das Auslaugen der gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Schwefelerze geschieht mittelst Ferrisulfat, welches in den Bädern selbst erzeugt wird. Zu diesem Zwecke wird der Lauf des Kupfer- oder Zinksulfat und Ferrosulfat enthaltenden Elektrolyten so geführt, dafs von demselben zunächst die Kathodenzellen (um Kupfer oder Zink auszufällen), dann die durch nichtmetallische Diaphragmen von jenen geschiedenen, mit elektrolytisch unlöslichen Anoden (Kohle) versehenen Anodenräume durchströmt werden, in welchen letzteren das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydirt wird. Hierauf strömt der Elektrolyt in die mit Schwefelerzen gefüllten Auslaugebassins, um dann von Neuem den Kathodenzellen zugeführt zu werden.

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 549; Chem. News 57, 4, 18, 37, 43, 57. —
[2]) Ber. (Ausz.) 1888, 331 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 142 (Patent).

A. Föhring[1]) beschrieb die Einrichtung für die *elektrolytische Raffination von Metallen* (*Elektrolyse von silberhaltigem Kupfer*) für den Kleinbetrieb.

C. Stolp[2]) hat bei dem *elektrolytischen* Verfahren der *Kupfergewinnung* aus *Kupferstein*[3]) zur Erzielung haltbarer Elektroden vorgeschlagen, in die Formen vor dem Gufs der Platten ein grobmaschiges Drahtnetz zu legen, so dafs, wenn der Stein in die Form entleert ist, das Drahtnetz der Steinplatte einverleibt ist.

J. Perino[4]) hat ein neues *Kupferextractionsverfahren* für Kupferkiese angegeben. Danach werden die kupferhaltigen Schwefelkiese mit salpetersaurem Eisenoxyd innig gemischt und in kleineren Retorten auf 40 bis 100° erhitzt, wobei folgender Procefs verläuft: $Fe_2(NO_3)_6 + 2CuS = 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 5NO + NO_2$. Das entstandene Kupfersulfat wird dem Reactionsproducte mit Wasser entzogen und aus der Lösung das Metall als Cementkupfer gewonnen. Die entweichenden nitrosen Dämpfe sollen zur Gewinnung von Calcium- oder Strontiumnitrat verwerthet und die erhaltenen Nitrate mit Eisenvitriol umgesetzt werden. Das entstandene Ferronitrat kann endlich durch die nitrosen Dämpfe in das Oxydsalz übergeführt werden.

Die Société industrielle et commerciale des métaux in Paris nahm ein Patent[5]) auf das *Ueberziehen* von *Kupfer* oder dessen *Legirungen* mit einer schmelzenden Schicht von *Cuprosulfocyanat*. Zu diesem Zwecke werden 10 kg Rhodanammonium in 100 Litern Wasser gelöst, der Lösung dann 10 kg Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewichte 0,910 und eine Auflösung von 3 kg Kupfervitriol in 9 Litern Wasser hinzugefügt. Die zu überziehenden Gegenstände werden in dieses Gemisch während einer Stunde eingetaucht, dann herausgenommen, gespült und getrocknet. An Stelle des Rhodanammoniums kann zur Herstellung des Cuprosulfocyanats auch ein anderes, in Wasser lösliches Rhondansalz verwendet

---

[1]) Dingl. pol. J. 268, 124. — [2]) Daselbst, S. 123 (Patent). — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2038 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 470 (Patent). — [5]) Chem. Centr. 1888, 504 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 199 (Patent).

werden. Es kann ferner der Ueberzug auch derart hergestellt werden, dafs man auf die zu schützenden Gegenstände die Mischungen von fertigem Cuprosulfocyanat mit Kautschuklösung, einem Lack, Firnifs oder ähnlichem Material aufträgt.

Preece[1]) beschrieb die *Verwendung des Kupfers* zu *Telegraphendrähten* in England, speciell auf der Linie London-Dublin.

E. D. Peters[2]) beschrieb und kritisirte die in Amerika üblichen Proben zur *Werthbestimmung von Kupfererzen*, wozu W. Westmoreland[3]) und W. M.[4]) Bemerkungen machten.

K. W. Jurisch[5]) hat folgendes Verfahren zur *Aufarbeitung der Mutterlaugen* bei der *Gewinnung* von *Kupfer* aus *kupferhaltigen Pyriten* angegeben: Die hauptsächlichst Eisenchlorür und Natriumsulfat enthaltenden Laugen werden, wenn sie freie Säure aufweisen, annähernd mit Kreide oder mit Eisenoxydhydrat einer vorhergegangenen Operation neutralisirt und dann in einen dem Weldon'schen ähnlichen Oxydationsthurm gesendet, durch welchen gleichzeitig ein Dampfstrom und ein Strom erhitzter Luft streichen. Es scheiden sich basische Eisensalze ab, während Säure in Freiheit tritt, die durch Kalkmilch stets nahezu abgestumpft wird. In grofsen Gefäfsen läfst man dann den Schlamm absitzen und wäscht denselben durch Decantation aus. Die klare Mutterlauge wird nun mit einem leichten Ueberschufs von Kalkmilch versetzt, wodurch das Zink als basisches Carbonat gefällt wird; dieser Niederschlag kann dann nach dem Waschen mit heifsem Wasser, Auspressen und Erhitzen in einem Muffel- oder Flammenofen auf Zink verarbeitet werden, während die Chlornatrium und Chlorcalcium enthaltende Mutterlauge zur Gewinnung von Kochsalz dient.

H. Röfsler[6]) führte Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei *Silberproben* aus und besprach die Ursache der hierbei eintretenden Verluste.

F. W. Taylor[7]) berichtete über eine schwach gelblich ge-

---

[1]) Dingl. pol. J. **267**, 257. — [2]) Chem. News 57, 22. — [3]) Daselbst **58**, 76, 131 (Corresp.). — [4]) Daselbst, S. 108 (Corresp.). — [5]) Monit. scientif. [4] 2, 567. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 567. — [7]) Dingl. pol. J. **269**, 529.

färbte *Legirung* von *Gold* und *Silber*, welche im Kingston-Districte gefunden wurden und die aus 61,69 bis 58,10 Proc. Gold, sowie 34,41 bis 41,90 Proc. Silber bestand. — Straka[1]) hielt einen Vortrag über *Goldvorkommen* und *Goldgewinnung* in Ostasien; ferner berichtete C. Barth[2]) über die bei Batopilas in Mexiko vorkommenden *Silbererze.* — R. Wimmer[3]) beschrieb die *Silberlagerstätten* von Leadville in Colorado.

In einem Berichte in Dingler's Journal[4]) über die *Gewinnung* des *Goldes*, resp. des *Silbers* sind die verschiedenen Bearbeitungsmethoden der Edelmetalle nebst den üblichen und neu vorgeschlagenen Apparaten beschrieben worden.

Nach einem Berichte in Dingler's Journal[5]) über *Gold-* und *Silberscheidung* geschieht im Probirlaboratorium zu *New-York* die Trennung von Gold und Silber vermittelst concentrirter Schwefelsäure (Methode von Egleston); aus der Silbersulfatlösung wird das Silber durch Kupfer niedergeschlagen. Aus den Gold und Silber enthaltenden Abfällen (Flugstaub, Kehricht, Asche) werden dortselbst die Edelmetalle nach vorangegangenem Schlämmprocefs durch Amalgamation gewonnen. In der Münze zu *Philadelphia* wird die Scheidung nach einem Verfahren von Mason vermittelst Salpetersäure vorgenommen; die Silbernitratlösung wird dann mit Kochsalz gefällt und das Chlorsilber mit Zink reducirt. Der Goldrückstand unterliegt noch einer zweimaligen Auskochung mit Schwefelsäure. In *San Francisco* geschieht die Scheidung ebenfalls mit Schwefelsäure, die Ausfällung des Silbers jedoch mit Eisenvitriol. — Daselbst sind auch statistische Mittheilungen über die *Goldproduction* des siebenbürgischen Goldbezirkes, von Ostsibirien und des russischen Reiches in den Jahren 1876 bis 1886, sowie über die *Production* des preufsischen Staates an *Silber-* und *Golderzen* in den Jahren 1881 bis 1886 gemacht. Die *Production* der *Vereinigten Staaten* betrug im Jahre 1885 an *Gold* 30 800 000, und an *Silber* 48 800 000 Dollars.

A. L. Keeport[6]) hat beobachtet, dafs *Zirkonium* eine grofse

---

[1]) Dingl. pol. J. 269, 530. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 531. — [4]) Daselbst, S. 532 f. — [5]) Daselbst, S. 582. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 458 (Patent).

Verwandtschaft zu den Edelmetallen, namentlich dem Golde, besitze und gründete Er hierauf ein Verfahren zur *Gewinnung von Edelmetallen* aus und mittelst Zusetzens von zirkoniumhaltigen Erzen. Beim Aufschliefsen der die Edelmetalle (Gold, Platin u. s. w.) führenden Erze werden denselben zirkonhaltige Erze, falls solche nicht schon in jenen edlen Erzen vorhanden sind, hinzugefügt. Dann werden die so behandelten Erze mit einem das gesuchte Metall nicht angreifenden Lösungsmittel ausgezogen und wird aus dem Rückstande das Zirkoniumoxyd durch Schlämmen von dem Edelmetall und anderen Nebenbestandtheilen getrennt. Die Reinigung des Edelmetalles geschieht dann nach bekannten Methoden.

Bei der *elektrolytischen Goldgewinnung* nach Cassel[1]) zeigt sich für den Fall, dafs die Erze Eisen und andere Metalle enthalten, in Folge der Bildung von Eisenoxydulsalzen der Uebelstand, dafs sich das Gold vorzeitig ausscheidet. Hannay[2]) behob diesen Uebelstand dadurch, dafs Er in den Kathodenraum des galvanischen Niederschlaggefäfses ein geeignetes Cyanid oder Sulfocyanid brachte. Derselbe verwendete auch bei dem *Goldchlorirungsprocesse* anstatt gasförmigen Chlores verflüssigtes Chlor.

Nach untenstehender Quelle[3]) bezwecken die *elektrischen Amalgamirverfahren* zur *Goldgewinnung* von Molloy und Rae den Nachtheil zu beheben, dafs bei der Amalgamation „strenger“ Golderze das Quecksilber trocken wird, d. h. dafs sich dasselbe mit einer Oxydschicht überzieht. Dieser Nachtheil wird durch folgende Anordnung umgangen. In die Mitte der das Quecksilber enthaltenden Pfanne wird eine poröse Zelle, in welcher sich ein Bleicylinder und eine Lösung von Glaubersalz befindet, eingeführt. Der Bleicylinder wird mit dem positiven, das Quecksilber mit dem negativen Pole einer Dynamomaschine verbunden, wodurch sich *Wasserstoffamalgam* bildet, das in Berührung mit Erzen die Oxydation des Quecksilbers verhindert.

C. Schnabel[4]) untersuchte amerikanische, *Gold* enthaltende

---

[1]) JB. f. 1887, 2512. — [2]) Dingl. pol. J. **269**, 363 (Patent). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 281. — [4]) Dingl. pol. J. **269**. 577 (Ausz.).

Kiese, wie man sie durch Verwaschen der *Amalgamationsrückstände* gewinnt. Dieselben besafsen folgende Zusammensetzung:

	I. Eureka und Idaho Mines, Grass Valley	II. Washington Mine Mariposa County	III. Black Bear Mine Klamath County
Cu	0,85	0,00	0,00
Pb	0,78	1,50	0,00
Au	0,02743	0,00914	0,0137
Ag	0,0068	0,0035	0,0030
Zn	0,00	1,34	0,00
Fe	40,65	30,85	42,05
As	Spur	0,00	21,25
S	32,80	31,33	25,10
Si	12,64	33,30	10,35
Al	0,10	0,00	0,85
Mg	3,50	0,00	0,00
O (und Verlust)	8,65	1,67	0,38

Zur Vermeidung verschiedener Uebelstände beim Plattner'schen Verfahren der *Goldextraction* mittelst *Chlor*[1]) sind von Mears, de Lacy, Henderson und Munktell[2]) verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen worden. Während Mears die Extraction unter Druck vornahm, liefs H. Munktell zum gleichen Zwecke durch die vortheilhaft früher gerösteten und gewaschenen Erze eine aus Chlorkalklösung und Salzsäure oder einer anderen Säure bestehende Flüssigkeit laufen.

W. H. Burfeind[3]) schlug vor, beim Castner'schen *Goldextractionsverfahren*[4]) anstatt Chlor Brom zu verwenden.

A. Görz[5]) hat die Reduction des *Goldchlorids* durch Holzkohle studirt, welche von M. Davis[6]) für die *Goldgewinnung* nach dem Plattner'schen *Chlorirungsprocefs*[7]) vorgeschlagen wurde. Die Versuche haben zunächst ergeben, dafs bei Einwirkung von Holzkohle auf Goldchlorid in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Proc. des Metallgehaltes ziemlich rasch gewonnen werden, die Reduction der Restmengen jedoch nur langsam erfolgt, und dafs selbst bei achttägiger Ein-

---

[1]) In den JB. nicht übergegangen. — [2]) Dingl. pol. J. 269, 578 f. — [3]) Chem. News 58, 92. — [4]) In den JB. nicht übergegangen. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 63. — [6]) In den JB. nicht übergegangen. — [7]) In den JB. nicht übergegangen.

wirkung die Lösung nicht vollständig zu entgolden war. Dagegen verläuft die Reaction in der Siedehitze rasch und die Zersetzung ist eine vollständige, selbst in Gegenwart von Salzen, wie sie die Chlorlaugen im Grofsbetriebe aufweisen. Die Versuche zur Aufklärung des Vorganges bei dieser Reduction liefsen die Schlüsse zu, dafs die Reduction des Goldchlorides nur durch chemische Wirkung erfolgt und sich hierbei neben Gold als Endproducte Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Salzsäure bilden dürften.

Nach Newbery-Vautin[1]) wird bei dem *Goldchlorirungsverfahren* die Chlorirung mit Vortheil unter Druck vorgenommen. Nachdem man die Erze durch Rösten von Schwefel, Arsenik und Antimon befreit hat, werden dieselben in ein drehbares eisernes Fafs, das mit Blei oder Holz gefüttert ist, gegeben und die nöthigen Mengen von Wasser, Schwefelsäure und Chlorkalk zugefügt. Hierauf wird der Apparat dicht geschlossen, Luft in denselben gepresst und das Fafs in Rotation erhalten. Die Goldlauge ist hiernach auf gewöhnlichem Wege weiter zu verarbeiten.

Cl. Th. J. Vautin[2]) hat bei dem Verfahren der *Goldgewinnung* mittelst Chlor zum Zwecke der Ersparnifs an letzterem vorgeschlagen, dieses Gas gemengt mit geprefster Luft in den Behälter einzuführen. Aus der so erzeugten Goldlösung wird das Gold durch Filtration über Holzkohle auf letzterer abgeschieden und durch Verbrennen der goldhaltigen Kohle das Metall gewonnen.

W. Chandler Roberts-Austen[3]) hielt einen Vortrag über einige merkwürdige *Eigenschaften* der *Metalle* und *Legirungen*.

Aus einem Berichte in Dingler's Journal[4]) über *Legirungen* konnte das Nachstehende entnommen werden: Nach Künzel wird ein *Phosphorkupfer* mit einem Gehalte von 15 Proc. Phosphor leicht erhalten, wenn man 4 Thle. sauren phosphorsauren Kalk, 2 Thle. granulirtes Kupfer und 1 Thl. Kohle bei mäfsiger

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 279. — [2]) Daselbst, S. 490 (Patent). — [3]) Chem. News 58, 235. — [4]) Dingl. pol. J. 270, 166, 211.

Temperatur im Tiegel erhitzt. *Phosphorzinn* wird dargestellt, indem man auf den Boden eines kalten Schmelztiegels eine gewisse Menge Phosphor legt, den Tiegel dann mit noch feuchtem Zinnschwamm vollfüllt und langsam bis zum Schmelzen erhitzt. — Ball hat durch Versuche gefunden, dafs die *Kupferantimon-Legirungen* Cu_2Sb und Cu_4Sb wirkliche Verbindungen sind. Werden diese Legirungen mit Schwefelsilber behandelt, so kann man in ihnen das Kupfer zum gröfsten Theil durch Silber ersetzen. Auch die *Legirungen* Cu_3Sn und Cu_4Sn wurden in den Bereich der Untersuchungen gezogen. — J. Webster hat eine besonders zähe, feste, dauerhafte und elastische *Metalllegirung* von grofser Politurfähigkeit und Nichtoxydirbarkeit hergestellt, indem Er zunächst aus 200 Thln. Kupfer, 80 Thln. Zinn, 10 Thln. Aluminium und 10 Thln. Wismuth eine Grundlegirung bildete, von welcher dann 45 Thle. mit 1640 Thln. Kupfer, 700 Thln. Nickel und 615 Thln. Zink verschmolzen wurden. — J. Clark[1]) erhielt eine *Aluminiumlegirung*, indem Er zuerst thonerdehaltige Stoffe (braunen Thon) mit Hülfe von Königswasser oder Salzsäure allein in ein Chloraluminiumhydrat, $AlCl(OH)_2$, umwandelte und letzteres mit einem reducirenden Stoffe (Zink, Eisen, Ammoniak) zusammenbrachte, welcher sich mit dem Chlor des Hydrates zu einem flüchtigen Chloride verbindet. Zur Gewinnung von *Eisenaluminiumlegirungen* setzt man dem angeführten Chloraluminiumpulver Eisenerz beim Röstprocefs hinzu, oder bringt es mit geschmolzenem Eisen oder Stahl zusammen. — Die chemische Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, brachte *Aluminiumbronzen* von besonders vorzüglichen Eigenschaften in den Handel. — Nach der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung besteht das *Aluminiumsilber* aus Kupfer, Nickel und Aluminium und das *Aluminiummessing* aus Messing, dem etwa 8 Proc. Aluminium zugefügt wurden. — M. de Montgelas erhielt durch Elektrolyse einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Chlorzink und 2 Thln. Chlormagnesium eine *Magnesium-Zinklegirung*.

---

[1]) Auch Zeitschr. angew. Chem. 1888, 169 (Patent).

T. H. Norton und E. Twittchel [1]) haben nach einer von Caron im Jahre 1860 [2]) angegebenen Methode *Legirungen* von *Calcium* und *Zink* hergestellt, indem Sie in einem verschliefsbaren Schmelztiegel 3 Thle. Chlorcalcium, 4 Thle. Zink und 1 Thl. Natrium zusammenschmolzen. Je nachdem, wie erhitzt wurde, konnten Legirungen mit 2 bis 6 Proc. Calcium erhalten werden, deren Schmelzpunkt zwischen 310 bis 640° lag. Diejenigen Legirungen, welche mehr als 2,28 Proc. Calcium enthielten, waren spröde, von glänzendweifser Farbe und oxydirten sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Versuche, calciumreichere Legirungen dadurch zu gewinnen, dafs die an Calcium ärmeren Legirungen im Wasserstoffstrome erhitzt wurden, ergaben das Resultat, dafs der Rückstand eine schwammige Beschaffenheit annahm und sich bei der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort oxydirte.

Im Chemischen Centralblatt [3]) wurden folgende *Wismuthlegirungen* angegeben: 1. *Metallkitt*, bei 56° R. schmelzend, besteht aus 15 Thln. Wismuth, 4 Thln. *Zinn* und 3 Thln. *Cadmium*. 2. *Legirung*, in Farbe dem Platin, in der Härte dem Wismuth ähnlich, biegsam und etwas schwindbar, schmilzt bei 65,6° R. und besteht aus 7 Thln. Wismuth und 6 Thln. *Blei*. 3. *Legirung* zum Abklatschen (Cliché), bei 73,3° R. schmelzend, besteht aus 5 Thln. Wismuth, 2 Thln. Zinn und 3 Thln. Blei. 4. *Legirung* zum Abklatschen, bei 75,2° R. schmelzend, besteht aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei. 5. *Schnellloth* für Klempner, enthält 1 Thl. Wismuth, 2 Thle. Zinn und 1 Thl. Blei. 6. *Legirung* für Formen zum Kattundruck, besteht aus 1 Thl. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei. 7. *Legirung* zum Abziehen von Münzen, bestehend aus 6 Thln. Wismuth, 3 Thln. Zinn und 13 Thln. Blei.

P. Mellmann [4]) liefs sich nachfolgendes Verfahren zur Darstellung von *Phosphorkupfer* [5]) und *Phosphorzinn* [6]) patentiren.

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 70. — [2]) JB. f. 1860, 119. — [3]) Chem. Centr. 1888, 503 (Ausz.). — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 905 (Patent). — [5]) JB. f. 1885, 2036, 2047. — [6]) JB. f. 1885, 2047.

Apatit, Phosphorit, Knochen, Thomasschlacken und ähnliche Phosphate enthaltende Materialien werden mit der zur Bildung von Mono- bis Disilicaten nöthigen Menge Sand, dem entsprechenden Metall oder Metalloxyd und Kohle gemischt auf hohe Temperatur erhitzt. Bei schliefslich eintretendem Dünnflufs der gebildeten Silicate vereinigen sich die Metalltheilchen und liefern einen phosphorhaltigen Regulus.

W. Hampe [1]) hat einige *Legirungen* analysirt. Die Zusammensetzung derselben war folgende: 1. Lazare-Weiler's *Patent Silicium-Bronze-Telegraphendraht* [2]) enthielt 99,4 Cu, 0,03 Sn, 0,02 Si und eine Spur Eisen. 2. *Telephondraht A* enthielt 97,12 Cu, 1,4 Sn, 0,05 Si, 1,62 Zn und eine Spur Eisen. 3. *Silicium-Messing* von Isabellenhütte bei Dillenburg bestand aus 71,30 Cu, 26,65 Zn, 0,74 Pb, 0,57 Sn, 0,38 Fe und 0,14 Si. 4. *Mirametall* von Klein, Schanzlin und Becker in Frankenthal enthielt 74,55 Cu, 0,615 Zn, 16,35 Pb, 0,910 Sn, 0,340 Fe, 0,240 Ni und Co, sowie 6,785 Sb. 5. *Deltametall* [3]) enthielt:

	gegossen	geschmiedet	gewalzt	heiss ausgestanzt
Kupfer	55,94	55,80	55,82	54,22
Blei	0,72	1,82	0,76	1,10
Eisen	0,87	1,28	0,86	0,99
Mangan	0,81	0,96	1,38	1,09
Zink	41,61	40,07	41,41	42,25
Nickel	Spur	Spur	0,06	0,16
Phosphor	0,013	0,011	Spur	0,02

Cuthbert Welch [4]) analysirte in Birmingham fabricirte, an der Westküste von Afrika von Eingeborenen benutzte *Münzen* (*Manillageld*) und fand, dafs dieselben aus verschieden zusammengesetzten Legirungen (hauptsächlichst Kupfer und Blei enthaltend) bestehen. Desgleichen analysirte Er eine falsche (versilberte) englische Münze.

In Dingler's Journal [5]) wurde der *Bau von elektrischen Leitungen* aus *Siliciumbronzedraht* [6]) beschrieben.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1079 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 419 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 2047. — [3]) JB. f. 1885, 2045 f. — [4]) Chem. News 58, 164. — [5]) Dingl. pol. J. 268, 404. — [6]) JB. f. 1885, 2047.

Nach W. Hampe [1]) kann die Reduction der *Thonerde* durch Kohle nach bekannten thermischen Grundsätzen nicht erfolgen, weil die Gleichung $Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$, einer Wärmetönung von circa —300 cal. entspricht. Nach Versuchen findet ferner diese Reduction auch bei Gegenwart von Calcium nicht statt. Ebenso kann die Abscheidung des Aluminiums durch Elektrolyse aus wässerigen Lösungen des Metalles nie gelingen. Ein Versuch, durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von Kryolith, Chlornatrium und Kupfer *Aluminiumbronze* [2]) zu gewinnen, mifslang ebenfalls, da am positiven Kohlepol nur unter Chlorentwickelung Natrium ausgeschieden wurde. Die Darstellung von Aluminiumbronze und *Siliciumbronze* [3]) nach dem Cowles-Procefs [4]) beruht daher jedenfalls nur auf einer Elektrolyse der durch den elektrischen Flammenbogen geschmolzenen Oxyde.

O. Schmidt [5]) hat, entgegen den Angaben Hampe's [6]), bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von Kryolith und Chlornatrium, bei Gegenwart von Kupfer, *Aluminiumbronze* [7]) erhalten. In einem eisernen Tiegel wurde das Gemenge von Kryolith und Chlornatrium bei heller Rothgluth dünn und wasserklar geschmolzen und eine Elektrode aus Gaskohle und eine aus Kupferblech, von 1 bis 5 mm Dicke, eingetaucht. Beim Durchgange des Stromes scheidet sich das Aluminium an dem Kupfer ab, zum Theil sich mit diesem legirend. Man erhält dann ein Kupfer, das bis 10 Proc. Aluminium enthält und das leicht im Kohlentiegel umgeschmolzen werden kann. Die Abscheidung von Natrium statt Aluminium kann nach Seinen thermochemischen Berechnungen nicht stattfinden.

H. Lehmann [8]) beschrieb *Wismuth-Aluminiumbronze-Legirungen*, welche zur Herstellung von *Bronzepulvern* und *Brocatfarben* dienen sollen und sich durch eine gewisse Sprödigkeit und Glanz auszeichnen, wodurch das bei der üblichen Bronze-

[1]) Chem. Centr. 1888, 538 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 2050. — [3]) JB. f. 1885, 2047. — [4]) JB. f. 1885, 2016. — [5]) Chem. Centr. 1888, 657 (Ausz.). — [6]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [7]) JB. f. 1885, 2050. — [8]) Ber. (Ausz.) 1888, 809 (Patent).

pulverfabrikation nothwendige Ausschlagen zu Metallfolien und nachfolgende Verreiben mit Fett entfallen kann. Die Legirungen enthalten 5 bis 10 Proc. Aluminium und 0,05 bis 0,1 Proc. Wismuth; sie nehmen durch Erhitzen unter Luftzutritt Anlauffarben an. Die mechanische Bearbeitung geschieht durch Fräsen, Glühen, Pochen, nochmaliges Glühen, Mahlen, Waschen, Trocknen, Sieben und Poliren.

Nach V. Schmidt [1]) gewinnt man eine *Neusilberlegirung* aus Neusilber durch einen Zusatz von 1 bis 10 Proc. Zinn, 1 bis 5 Proc. Mangan und 1 bis 5 Proc. 15procentigem *Phosphorzinn* [2]) oder *Phosphorkupfer* [3]), welche Legirung sich besonders für den Gufs dünnwandiger Gegenstände eignen soll.

W. Sonne [4]) theilte das Mittel einiger von Ihm ausgeführter älterer Analysen des *Deltametalles* [5]) mit. Das Metall enthielt in Procenten:

Sn	Pb	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
0,11	1,10	60,54	1,33	Spur	Spur	36,92.

Eine vor einigen Jahren in den Handel gebrachte *Metalllegirung*, welche als ein Mittel zur Herstellung von porenfreiem und besonders zähem Gufs empfohlen wurde, sich hierfür jedoch nicht bewährte, enthielt in Procenten:

Sn	Sb	Pb	Cu	Fe	Zn
19,41	Spur	6,10	58,71	1,42	14,06.

Nach einer Notiz im Chemischen Centralblatt [6]) ist das *Deltametall* [7]) (Legirung von Kupfer, Zink und Eisen) zähe wie Schmiedeisen, stark wie Stahl und von schöner, goldähnlicher Farbe; es läfst sich heifs und kalt walzen und zu Draht ziehen; in Dunkelrothgluth läfst es sich schmieden, ausstanzen und pressen, wodurch es um 50 Proc. stärker als Schmiedeeisen wird. Geschmolzen, ist das Metall dünnflüssig, die Gufsstücke sind dicht, der Bruch zeigt feines Korn. Es ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren wie Seewasser und setzt weder Rost noch Grünspan ab.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 865 (Patent). — [2]) JB. f. 1885, 2047. — [3]) JB. f. 1885, 2036, 2047. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 508. — [5]) JB. f. 1885, 2045 f. — [6]) Chem. Centr. 1888 390 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1885, 2045 f.

H. Ostermann und A. Prip [1]) stellten eine *Platinlegirung* dar, welche aus Platin, Kupfer, Nickel und Cadmium, sowie verschiedenen Mengen von Wolfram und Kobalt besteht und die hauptsächlich zur Herstellung von Uhrentheilen dienen soll.

C. A. Paillard [2]) hat folgende vier nichtmagnetische *Palladiumlegirungen* für *Uhren* angegeben:

	I	II	III	IV	
Palladium	60 bis 75,	50 bis 75,	65 bis 75,	45 bis 50	Thle.
Kupfer	15 „ 25,	20 „ 30,	15 „ 25,	15 „ 25	„
Eisen	1 „ 5,	5 „ 20,	—	—	
Stahl	—	—	1 bis 5,	2 bis 5	„
Silber	—	—	3 „ 10,	20 „ 25	„
Gold	—	—	1 „ 2,5,	2 „ 5	„
Platin	—	—	0,5 „ 2,	2 „ 5	„
Nickel	—	—	1 „ 5,	2 „ 5	„

Nach den von E. J. Houston angestellten Versuchen verhalten sich diese Legirungen durchaus befriedigend.

Auch E. J. Houston [3]) hat für *Uhren*, deren Bestandtheile magnetischen Einflüssen Widerstand leisten sollen, folgende vier, den obigen gleiche *Palladiumlegirungen* vorgeschlagen:

	Pd	Cu	Fe	Ni	Au	Pt	Ag	Stahl
Nr. 1	60 bis 75	15 bis 25	1 bis 5	—	—	—	—	—
Nr. 2	50 „ 75	20 „ 30	5 „ 20	—	—	—	—	—
Nr. 3	65 „ 75	15 „ 25	—	1 bis 5	1 bis 2,5	0,5 bis 2	3 bis 10	1 bis 5
Nr. 4	45 „ 50	15 „ 25	—	2 „ 5	2 „ 5	2 „ 5	20 „ 25	2 „ 5.

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

W. Majert und G. Richter [4]) fanden nunmehr, dafs bei Ihrem Verfahren zur Erzeugung von *Wasserstoffgas* [5]) auf trockenem Wege für militärische Zwecke durch Erhitzen von Zinkstaub mit Kalkhydrat, Magnesiahydrat, zweifach gewässertem Chlorcalcium oder dessen Doppelverbindungen mit Chloralkalien resp.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 865 (Patent). — [2]) Dingl. pol. J. 270, 143 (Ausz.). — [3]) Chem. News 58, 100. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 331 (Patent); Dingl. pol. J. 268, 559 (Patent). — [5]) JB. f. 1887, 2530.

Chlormagnesium, die letztgenannten Materialien auch durch abgebundenen (hydratisirten) Cement, durch Bauxit, Thonerdehydrat, Alkalithonerdehydrat, Natronhydrat, Kalihydrat oder durch ein Gemisch von wasserhaltigem Kalkhydrat mit Aetzkalk ersetzt werden können. Auch an dem diesbezüglichen *Apparate* brachten Sie nunmehr einige vortheilhafte Aenderungen an.

Nach einem von J. Belou[1]) angegebenen Verfahren soll die Darstellung von reinem *Wasserstoffgas* mittelst Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen, mit darauf folgender Reduction des gebildeten Eisenoxydes durch Kohlenstaub, vorgenommen werden, wozu Er eigene Apparate angab.

F. Konther[2]) liefs sich ein Verfahren zur Darstellung von *Wasserstoff* unter gleichzeitiger Wiederbildung der benutzten Chlorwasserstoffsäure patentiren. Das Verfahren beruht einerseits in der Einwirkung von Salzsäure auf Eisendrehspäne und andererseits in der Zersetzung des gebildeten Eisenchlorürs durch plötzliche starke Erhitzung im Sinne folgender Gleichung: $3 FeCl_2 + 4 H_2O = Fe_3O_4 + 6 HCl + H_2$. Die Eisendrehspäne werden in einem geschlossenen, mit Abzugsrohr versehenem Gefäfse mit Salzsäure übergossen und die Eisenchlorürlösung durch ein am Boden angebrachtes Ueberlaufrohr in einen von aufsen erhitzten Behälter abgelassen. Durch eine entsprechende Condensationsvorrichtung wird das sich bildende Chlorwasserstoffgas von dem zugleich entstehenden Wasserstoff getrennt.

A. Heyroth[3]) untersuchte den Reinlichkeitszustand des *natürlichen* und *künstlichen Eises* Berlins. 1 ccm Wasser aus natürlichem Eis enthielt 2 bis 14 400 entwickelungsfähige Keime, während 1 ccm Kunsteis 0 bis 1610 derartige Keime besafs. Die chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 764 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 330 (Patent); Dingl. pol. J. 268, 560 (Patent). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 602.

Gehalt an (Milligramm im Liter)	Natürliches Eis				Kunsteis	
	1884/85		1885/86		Eis	Wasser
	Eis	Wasser	Eis	Wasser		
Rückstand	15,3	185,1	20,5	198,7	285,0	365,0
Glühverlust	6,0	80,0	11,5	74,6	142,5	92,5
Chlor	1,6	19,8	0,0	22,9	68,0	38,0
Kalk	0,0	50,1	0,0	57,5	55,1	133,7
Ammoniak	0,65	0,16	0,21	0,1	0,7	0,0
Oxydirbarkeit	2,7	20,4	4,37	16,8	25,9	2,4
Salpetersäure	—	—	—	—	0,0	vorhanden
Salpetrige Säure	—	—	—	—	0,0	0,0

J. Stoklasa [1]) veröffentlichte unter dem Titel: *geochemische Studien* eine Arbeit, die einen Beitrag zur Kenntniſs des Einflusses *geologischer Verhältnisse* auf das *Wasser* bringen soll. Zu diesem Zwecke hat Er den grobkörnigen Sandstein von *Litterbach* (Leitomischler Bezirk in Böhmen), sowie die Quell- und Brunnenwässer, aus Iserschichten stammend, analysirt. Das aus dem genannten Sandstein entspringende Wasser zeigt je nach der Jahreszeit eine etwas verschiedene Concentration. In den Sommermonaten überwiegt in demselben der Gehalt der Salpetersäure jenem des Ammoniaks, während in den Wintermonaten das Umgekehrte eintritt. Nach Seinen Erfahrungen wird das im Schneewasser enthaltene *Ammoniak* durch das Sonnenlicht in *Salpetersäure* verwandelt, welche durch abermaliges Erstarren im Dunkeln wieder in Ammoniak übergeht. Die Wirkung nitrificirender Fermente war bei diesen Versuchen durch Anwendung von Chloroformdämpfen ausgeschlossen. Er fand ferner, daſs bei diesem Nitrificationsproceſs die rothen Strahlen des Sonnenlichtes die gröſste Wirkung ausüben. — F. Seyfert [2]) machte zu der voranstehenden Arbeit die Bemerkung, daſs über die ursprünglich reine Zusammensetzung des *Quellwassers* einer

[1]) Chem. Centr. 1888, 686 (Ausz.). — [2]) Daselbst.

Oertlichkeit eine sehr werthvolle Arbeit von R. Warington[1]) erschienen sei.

L. Darapsky[2]) untersuchte das *Mineralwasser* von *Los Banctos*, nahe dem Ursprung des Cachapoalflusses in der Cordillera. Die Dichte des Wassers bei 15° betrug 1,00760. Ein Liter enthielt:

SiO_2	SO_3	CO_2	Cl	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O
0,273	0,150	0,086	4,515	0,088	0,768	2,726	0,384	0,135

Portes[3]) untersuchte das *Mineralwasser von Montégut-Seyla* (Haute-Garonne), dessen Temperatur 11 bis 12° beträgt. Ein Liter des Wassers enthielt (in Grammen?):

Freie Kohlensäure	0,07982	Alkalijodide	Spuren
Calciumdicarbonat	0,45131	Natriumnitrat	0,02908
Natriumdicarbonat	0,02567	Calciumphosphat	0,00100
Magnesiumsulfat	0,01737	Kieselsäure	0,02054
Calciumsulfat	0,01231	Eisenoxyd	0,00250
Natriumsulfat	0,01001	Thonerde	0,00110
Kaliumsulfat	0,00446	Organische Substanz	0,00192
Magnesiumchlorid	0,02273	Summe	0,67982

de Castelnau[4]) untersuchte mehrere *Mineralwässer von Vals* und erhielt folgende Resultate:

Name der Quelle	Freie Kohlensäure	Gebundene Kohlensäure	Schwefelsäure	Chlor	Kieselsäure	Eisenoxyd u. Thonerde	Kalk	Magnesia	Kali	Natron
Suprême	1,944	0,126	—	0,021	0,010	0,020	0,021	0,016	Spur	0,047
Augustins	1,015	0,695	Spur	0,028	0,026	0,015	0,047	0,015	0,025	0,333
Saint-Victorin	0,940	5,660	Spur	0,116	Spur	0,041	0,241	0,100	0,136	3,490
Pétillante	2,023	2,042	0,068	0,061	0,035	0,010	0,102	0,045	0,111	1,126
Saint-Henri	1,659	0,898	—	0,013	0,060	0,030	0,175	0,024	0,033	0,333
Pucelle-de-Vals	0,361	1,109	Spur	0,022	0,055	0,060	0,071	0,018	0,034	0,512
Noë-Immortelle	1,123	1,181	0,013	0,074	0,038	0,062	0,138	0,026	0,026	0,637
Philomène	0,683	0,827	0,033	0,088	0,030	0,055	0,098	0,039	0,005	0,633
Saint-Martin	1,083	1,410	0,016	0,044	0,045	0,031	0,121	0,063	0,033	0,762
Saint-Michel	1,451	0,600	0,005	0,057	0,035	0,021	0,105	0,014	0,017	0,384
Rothschild	2,097	0,226	0,003	0,046	0,025	0,043	0,053	Spur	0,004	0,087
Fortifiante	0,603	1,020	0,066	0,103	0,023	0,011	0,145	0,039	0,025	0,493
Rose	1,007	1,589	0,014	0,035	0,099	0,041	0,149	0,051	0,045	0,576
Diamant	0,931	1,303	0,009	0,027	0,115	0,059	0,117	0,040	0,037	0,727

[1]) JB. f. 1887, 2617 f. — [2]) Chem. Centr. 1888, 264 (Ausz.); Dingl. pol. J. 267, 144 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1888, 686 (Ausz.). — [4]) Ann. min. [8] 13, 530.

Le Verrier [1]) analysirte ebenfalls mehrere *Mineralwässer von Vals* (1 bis 8), ferner jene von *Condillac* (9 und 10), *Saint-Galmier* (11 bis 14), *Job* (*Puy-de-Dôme*) (15) und *Sail-sous-Couzan* (*Loire*) (16). Dieselben enthielten in 1 Liter:

	1. Source Char-meuse g	2. Source Lyon-naise g	3. Source Saint-Louis g	4. Source Désirée g	5. Source des Conva-lescents g	6. Source Domi-nique g	7. Source Rigolette g	8. Source Dubois g
Rückstand	3,6800	0,8500	1,4100	5,8620	2,4500	0,3400	5,9600	2,2150
Geb. Kohlensäure	1,4960	0,2900	0,1950	2,2600	0,8450	—	2,3000	0,0600
Salzsäure	0,0750	0,0175	0,0175	0,1145	0,0480	0,0085	0,1150	0,0050
Schwefelsäure	0,0730	0,0153	0,4420	0,0316	0,1250	0,1485	0,0490	0,0115
Thonerde	}0,0070{	0,0138	—	0,0680	0,0120	0,0280	0,0060	0,0030
Eisenoxyd		0,0112	0,1050	0,0030	0,0160	0,0214	0,0060	0,0160
Kalk	0,0500	0,0790	0,1310	0,1100	0,0685	0,0620	0,1080	0,6300
Magnesia	0,0360	0,0500	—	0,0410	0,0327	—	0,0800	0,0213
Natron	1,7850	0,2700	}0,4800	3,1400	1,2550	0,0400	3,2250	0,0430
Kali	Spur	0,0270						
Lithion	—	0,0070	—	—	—	—	—	—
Arsenik	—	—	—	—	—	0,0005	—	—
Unlösl. Substanzen	0,0760	0,0700	0,0410	0,1070	0,0555	0,0360	0,0960	0,0250
Freie und halbgeb. Kohlensäure	1,1540	0,8000	0,6400	0,7700	0,5250	0,5050	0,9600	—

	9. Nr. 1 g	10. Nr. 2 g	11. Source Badoit g	12. Source Rémy g	13. Source Noël g	14. Source Romaine g	15. Job g	16. Sail-sous-Couzan g
Rückstand	2,2410	1,2630	2,2040	2,0530	1,6850	1,8400	0,3075	2,5025
Geb. Kohlensäure	0,8080	0,5169	1,0120	0,8000	0,7260	0,7065	0,1490	1,0980
Salzsäure	0,0076	0,0280	0,1115	0,1170	0,0765	0,0800	Spur	0,0311
Schwefelsäure	0,0330	0,0096	0,0280	0,0350	0,0310	0,0285	Spur	0,0225
Thonerde	0,0698	}0,0304{	—	—	—	0,0200	}0,0035	0,2167
Eisenoxyd	Spur		—	—	—	0,0037		
Kalk	0,7365	0,3704	0,5179	0,4229	—	0,4600	0,1070	0,1518
Magnesia	0,0910	0,4278				0,1090	—	0,0862
Natron	0,3430	0,2560	}0,0550	0,0170	0,5350{	0,3610	0,0841	1,2400
Kali	—	—				0,0340	—	0,0259
Lithion	—	—	—	—	—	0,0120	—	—
Unlösl. Substanzen	0,0335	0,0216	—	—	—	—	0,0346	0,0125
Freie und halbgeb. Kohlensäure	1,4383	0,9828	0,9720	0,7030	0,9120	1,1770	0,6924	1,1540

[1]) Ann. min. [8] 13, 537.

B. Lepsius [1]) untersuchte das *Wasser* des *Tönnisteiner Heilbrunnens* [2]), dessen Temperatur 10,8° betrug. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Im Liter (Gramme)	Die Carbonate als primäre Salze berechnet	Die Carbonate als secundäre Salze berechnet
Kaliumsulfat	0,072134	0,072134
Natriumsulfat	0,153244	0,153244
Natriumjodid	0,000035	0,000035
Natriumchlorid	1,402358	1,402358
Natriumbromid	0,000640	0,000640
Natriumnitrat	0,000708	0,000708
Natriumphosphat	0,000032	0,000032
Aluminiumphosphat	0,000173	0,000173
Lithiumcarbonat	0,004824	0,003025
Natriumcarbonat	2,470252	1,745641
Ammoniumcarbonat	0,006589	0,004518
Baryumcarbonat	0,000012	0,000010
Strontiumcarbonat	0,000063	0,000048
Calciumcarbonat	0,404233	0,280721
Magnesiumcarbonat	1,213280	0,796215
Ferrocarbonat	0,040112	0,029084
Manganocarbonat	0,000203	0,000148
Siliciumdioxyd	0,024612	0,024612
Kohlendioxyd, halbgebunden	—	1,301188
Kohlendioxyd, frei	2,799294	2,799294
Gesammtgehalt	8,613828	8,613828

M. Gläser und W. Kalmann [3]) haben das *Heilwasser* aus dem Berge Tesobo bei *Roncegno* in Süd-Tyrol untersucht [4]) und folgende Werthe gefunden:

Dichte bei 18°	1,00748 (Mittel)
Temperatur	18° C.

[1]) Ber. 1888, 552. — [2]) JB. f. 1869, 1281. — [3]) Ber. 1888, 1637. — [4]) Manetti in Raspe, Heilquellen-Analysen, pag. 393.

Ein Liter Roncegnowasser enthält im Mittel in Grammen:

SiO_2	SO_3	As_2O_5	P_2O_5	Cl	CuO
0,1283	4,4675	0,1621	0,0123	0,0027	0,0037
FeO	Fe_2O_3	MnO	CoO	NiO	Al_2O_3
0,0302	1,2495	0,1087	0,0114	0,0381	0,4343
CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Organ. Substanz	
0,7821	0,1210	0,0163	0,1270	0,2246	

Eine zweite Untersuchung [1]) desselben Wassers, zur Zeit der regsten Saison entnommen, ergab im Allgemeinen dieselben Resultate, bis auf den Werth für *Arsensäure*, der bis auf 0,1240 g im Liter Roncegnowasser gesunken war; aufserdem fanden Sie nunmehr in diesem Wasser auch per Liter 0,0061 g Zinkoxyd.

In den Annali di Chimica e di Farmacologia [2]) wurde das *Mineralwasser* von *Masino* besprochen und eine von P. G. Bertazzi im Jahre 1878 ausgeführte Analyse dieses Wassers mitgetheilt. Dasselbe enthielt in 1000 g:

Natriumsulfat	0,2966 g
Kaliumsulfat	0,0090 „
Magnesiumsulfat	0,0215 „
Calciumsulfat	0,0486 „
Chlornatrium	0,0224 „
Chlorkalium	0,0029 „
Jodnatrium	Spur
Calciumcarbonat	0,0424 „
Magnesiumcarbonat	0,0228 g
Eisenoxydulcarbonat	0,0031 „
Chlorcalcium	0,0001 „
Calciumphosphat	0,0001 „
Thonerde	0,0019 „
Kieselsäure	0,0126 „
Organisches	0,0210 „

P. Albertoni, F. Lussana und M. Rota [3]) beschrieben das Vorkommen und die Eigenschaften des *Mineralwassers* von *Trescore* und theilten die von G. Ruspini, G. Marensi, P. Polli und P. Luchetti in den Jahren 1845 bis 1849 ausgeführten Analysen dieses Wassers mit.

F. P. Treadwell [4]) hat das Wasser eines *neuen St. Moritzer Säuerlings* (dessen Temperatur 7° beträgt und welches ein spec. Gewicht von 1,00220 bei 17° besitzt) untersucht und in 10 000 g desselben gefunden:

---

[1]) Ber. 1888, 2879. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 8, 139 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 69 (Ausz.). — [4]) Arch. Pharm. [3] 26, 314.

Kaliumsulfat	0,03455
Natriumsulfat	2,48539
Ammoniumchlorid	0,01810
Magnesiumsulfat	0,80357
Magnesiumbromid	0,00120
Lithiumchlorid	0,00630
Magnesiumchlorid	0,13744
Magnesiumborat	0,02023
Calciumfluorid	0,00180
Calciumphosphat	0,00151
Magnesiumcarbonat	0,71696
Calciumcarbonat	6,98697
Strontiumcarbonat	0,00050
Ferrocarbonat	0,36654
Mangancarbonat	0,02673
Aluminiumoxyd	0,00635
Siliciumdioxyd	0,62127
Organische Substanz	0,01498
Freies u. halbgebundenes Kohlendioxyd	14481,4 ccm } bei 0° u. 760 mm
Freies Kohlendioxyd	12655,9 „ } bei 0° u. 760 mm

Die der Quelle entströmenden Gase enthielten 95,43 Proc. Kohlendioxyd, 4,34 Proc. Stickstoff und 0,23 Proc. Sauerstoff.

C. v. Than[1]) theilte nachfolgende Analyse des *Felsö-Alaper Mineralwassers* mit. In 10 000 Thln. Wasser sind enthalten:

Calciumdicarbonat	3,222
Magnesiumdicarbonat	1,072
Ferrodicarbonat	0,021
Calciumphosphat	0,019
Calciumfluorid	0,037
Strontiumsulfat	0,005
Calciumsulfat	8,835
Kaliumsulfat	0,321
Natriumsulfat	107,975
Natriumnitrat	1,164
Natriumchlorid	22,793
Lithiumchlorid	0,003
Magnesiumchlorid	33,946
Aluminiumhydroxyd	0,022
Hydrogensilicat (H_2SiO_3)	0,919
Freie Kohlensäure	2,187
Jodverbindungen	Spuren

Spec. Gew. bei 20,6° = 1,01574; Temperatur des Wassers = +8,9°.

Derselbe[2]) untersuchte die *Szliacser Quellen* und erhielt folgende Resultate:

---

[1]) Math. Naturw. Ber. aus Ungarn, IV. Bd., 233. — [2]) Daselbst, III. Bd., 132.

Bestandtheile	Spiegel-Bad Nr. 1	Josefs-Quelle	Lenkey-Quelle	Adams-Quelle	Dorotheen-Quelle
	In 10 000 Gew.-Thln.	In 10 Litern	In 10 Litern	In 10 Litern	In 10 Litern
Calciumdicarbonat . .	14,568	2,5907	3,6663	3,1347	3,8298
Magnesiumdicarbonat .	0,525	0,6495	8,1134	10,8624	9,1017
Ferrodicarbonat	0,241	1,4424	1,1953	0,1551	0,5742
Mangandicarbonat . .	0,021	0,0269	—	0,0289	Spur
Natriumdicarbonat . .	—	0,1323	—	—	—
Lithiumdicarbonat . .	—	0,0816	0,3414	0,2371	Spur
Calciumsulfat	9,482	—	17,1811	18,2960	16,4847
Magnesiumsulfat . . .	8,644	—	—	—	—
Natriumsulfat	1,742	0,1250	1,2689	0,7290	1,5821
Kaliumsulfat	0,823	0,1021	0,5253	0,8099	0,5566
Strontiumsulfat	0,229	0,0190	0,0248	—	—
Magnesiumchlorid . . .	0,056	—	—	—	—
Natriumchlorid	—	0,0224	0,0464	0,0610	0,0486
Lithiumchlorid	0,003	—	—	—	—
Calciumfluorid	0,015	—	—	—	—
Aluminiumhydroxyd .	0,101	Spur	—	—	Spur
Hydrogensilicat (H_2SiO_3)	0,307	1,0782	0,1761	0,2436	0,1885
Freie Kohlensäure . .	12,625	21,6117	17,6375	12,7699	15,9594
Niedere organ. Säuren .	0,022	—	—	—	—
Höhere organ. Säuren .	0,007	—	—	—	—
Bromverbindungen . .	Spur	—	—	—	—
Ausströmendes Kohlensäuregas	99,28 Vol.-Proc.	97,91 Vol.-Proc.	99,62 Vol.-Proc.	97,90 Vol.-Proc.	99,67 Vol.-Proc.
Ausströmendes Stickstoffgas	0,72 „	2,09 „	0,38 „	2,10 „	0,33 „
Specifisches Gewicht .	1,00393	1,000236	1,003144	1,0032	1,0031
Temperatur d. Wassers	33,0°	12,1°	23,0°	25,6°	21,5°

Derselbe[1]) hat auch die *Hauptquelle* von *Tata-Tóváros* (*Totis*) untersucht und in 1000 g dieses Wassers gefunden:

---

[1]) Math. Naturw. Ber. aus Ungarn, V. Bd. 89.

Calciumcarbonat	0,2126 g	Lithiumsalze	Spuren
Magnesiumcarbonat . . .	0,1426 „	Magnesiumsulfat	0,0215 g
Ferrocarbonat	0,0002 „	Magnesiumchlorid	0,0103 „
Natriumcarbonat	0,0028 „	Aluminiumoxyd	Spuren
Calciumphosphat	0,0005 „	Kieselsäure	0,0103 g
Calciumfluorid	0,0005 „	Halb geb. Kohlensäure .	0,1695 „
Calciumsulfat	0,0064 „	Freie Kohlensäure . . .	0,1060 „
Natriumsulfat	0,0222 „	Stickstoffgas	0,0048 „
Kaliumsulfat	0,0045 „	Sauerstoffgas	0,0003 „

Das spec. Gewicht des Wassers beträgt bei 18° = 1,000534; die Temperatur desselben ist 20,7°. Die der Quelle entweichenden Gase enthalten 2,73 Vol.-Proc. Kohlensäure, 96,27 Vol.-Proc. Stickstoff und 1,00 Vol.-Proc. Sauerstoff.

R. Fresenius[1]) analysirte das *Wasser der kleinen Schützenhofquelle* in Wiesbaden. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

	In 1000 Gew.-Thln.		In 1000 Gew.-Thln.
Chlornatrium	5,138331	Schwefelsaurer Baryt . .	0,000431
Chlorkalium	0,155925	Doppeltkohlensaurer Kalk	0,166415
Chlorlithium	0,026319	Doppeltkohlens. Magnesia	0,142967
Chlorammonium	0,014521	„ Eisenoxydul .	0,002844
Chlorcalcium	0,591311	„ Manganoxydul	0,001164
Bromnatrium	0,004010	Arsensaurer Kalk	0,000184
Jodnatrium	0,000013	Phosphorsaurer Kalk . .	0,000035
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,137989	Kieselsäure	0,051467
Schwefelsaures Strontian .	0,017933	Kohlensäure, freie	0,291557

In unwägbarer Menge waren noch vorhanden: Rubidium, Cäsium, Salpetersäure, Borsäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, organische Substanzen.

H. Peile[2]) untersuchte das *Quellwasser von Shotley Bridge*. Die Temperatur der Quelle beträgt 10°, das spec. Gewicht bei 15° 1,00197. In Spuren waren vorhanden: Magnesiumdicarbonat, Mangandicarbonat, Kieselsäure, Phosphorsäure und organischer Stickstoff. In 1 Liter waren ferner enthalten:

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 465. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 14.

Chlorbaryum	0,0569	Eisendicarbonat	0,0155
Chlorammonium	0,0042	Brommagnesium	0,0075
Chlorcalcium	0,2632	Jodmagnesium	0,000056
Chlorlithium	0,0065	Gesammt-Chlor	1,330
Chlormagnesium	0,0487	Gesammt-Jod	0,00005
Chlorkalium	0,0513	Gesammt-Brom	0,00659
Chlornatrium	1,7333	Gesammt-Kohlensäure	0,3340
Calciumdicarbonat	0,3964	Freie Kohlensäure	0,0833

C. Schmidt[1]) untersuchte die Wasser der *Thermen von Neu-Michailowsk* und fand in 1 cbm:

	Thermalwasser		Bachwasser
	A.	B.	
Rubidiumsulfat	0,069	0,051	10,55 (Rubidiumsulfat + Kaliumsulfat)
Kaliumsulfat	3,168	3,176	
Natriumsulfat	46,780	46,237	5,71
Chlornatrium	8,445	8,575	3,51 (Chlornatrium + Bromnatrium)
Bromnatrium	0,024	0,024	
Natriumdicarbonat	80,440	73,562	?
Lithiumdicarbonat	0,069	0,069	0,23
Calciumphosphat	0,042	0,023	?
Calciumdicarbonat	1,889	1,548	15,01
Magnesiumdicarbonat	0,989	0,747	10,53
Eisendicarbonat	0,113	0,070	—
Natriumsilicat und Kieselsäure: Natron	16,072	22,489	—
Natriumsilicat und Kieselsäure: Kieselsäure	77,495	76,593	16,21
Volumgewicht	1,000298	1,000297	1,000075
Temperatur	47,5°	37°	8,5°

A. C. Peale[2]) veröffentlichte eine *Statistik der Einfuhr* und *der Production von Mineralwässern* in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

F. Stolba[3]) untersuchte das *Wasser* vom *Claraschachte* in *Dobran* in Bömen, welches Dampfkessel corrodirte. Dasselbe enthielt im Liter in Milligrammen: 13,60 H_2SO_4, 111,90 $FeSO_4$,

[1]) N. Petersb. Akad. Bull. 32, 77. — [2]) Mineral Resources of the United States 1887, 680. — [3]) Chem. Centr. 1888, 807 (Ausz.).

31,50 $Fe_2(SO_4)_3$, 12,80 $MnSO_4$, 11,70 $Al_2(SO_4)_3$, 232,40 $CaSO_4$, 174,70 $MgSO_4$, 19,00 K_2SO_4, 5,10 NaCl, 21,50 SiO_2 nebst Spuren von Schwefelammonium und organischer Substanz.

J. F. Cleeves und J. C. Platts[1]) analysirten das *Wasser* aus der *Kohlengrube* von *Roundwood*. Die Resultate waren folgende:

Im Liter sind enthalten:

Spec. Gewicht	1,0622 g	Brommagnesium	0,413 g
Kieselsäure	0,129 „	Chlormagnesium	5,087 „
Thonerde und Eisenoxyd	0,019 „	Chlorcalcium	22,850 „
Chlorbaryum	0,292 „	Chlornatrium	67,351 „

A. Bělohoubek[2]) analysirte das *Wasser* des *Libussabades* bei Běchyne in Böhmen. In 10000 Thln. Wasser waren enthalten Theile: 0,002 Calciumarseniat, 0,5432 Ferrodicarbonat, 0,2532 Lithiumcarbonat, 0,0192 Kaliumdicarbonat, 0,1343 Natriumdicarbonat, 0,4654 Calciumdicarbonat, 0,5370 Magnesiumdicarbonat, 0,0282 Mangandicarbonat, 0,1698 Ammoniumdicarbonat, 0,0179 Kaliumsulfat, 0,3255 Chlorkalium, 0,0258 Calciumphosphat, 0,0550 Natriumpropionat, 0,0059 Thonerde, 0,2090 Kieselsäureanhydrid, 0,7917 freies Kohlendioxyd.

Nach F. Stolba[3]) enthielt das *Berounkawasser* im Februar (F) und August (A) 1887 in einem Liter:

	F.	A.
CaO	32,46 mg	41,06 mg
MgO	14,45 „	16,25 „
Gebundene CO_2	32,46 „	36,39 „
Gesammthärte	5,51°	6,37°
Transitorische Härte	4,13°	4,64°

G. Novy[4]) untersuchte *manganhaltige Quellwässer* aus der Nähe von *Kennedale* in Texas, welche klar waren, sowie einen stark salzigen Geschmack und saure Reaction besafsen. In 1 Liter waren enthalten Milligramme:

Chlornatrium	7080	2054	Mangansulfat	68	263
Chlorcalcium	—	455	Aluminiumsulfat	29	765
Natriumsulfat	2112	—	Eisensulfat	15	200
Calciumsulfat	2222	1901	Kieselsäure	74	105
Magnesiumsulfat	3485	1748			

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 729. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1087 (Ausz.). — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, 193 (Ausz.).

F. Stolba[1]) untersuchte das *Eisenwasser* von *Krusitschan* bei Beneschau in Böhmen. Dasselbe enthielt: 55,23 $FeCO_3$, 1,21 $MnCO_3$, 102,50 $CaCO_3$, 37,70 $MgCO_3$, 5,63 K_2CO_3, 8,96 Na_2CO_3, 9,05 Na_3PO_4, 7,26 NaCl, 26,00 SiO_2, 32,00 organische Substanz und 101,69 halbgebundene Kohlensäure in Milligrammen im Liter. Ammoniak war nur in Spuren vorhanden.

F. Mangini[2]) analysirte das Wasser der *Eisenquelle* von *Raffanelo* in der Provinz Rom. Die Dichte des Wassers betrug 0,9745 bei 15° und die Gesammtkohlensäure in 1 Liter 436 ccm. Eingedampft und bei 110° getrocknet hinterliefs 1 Liter Wasser 1,0915 g Rückstand, in welchem enthalten waren:

CO_2	SiO_2	H_2SO_4	H_3PO_4	Cl	J	FeO	CaO
0,4240	0,0279	0,0820	0,0014	0,0053	Spuren	0,0089	0,3343

MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Verlust
0,0148	0,1350	0,0369	0,0100	0,0110.

E. Hjelt[3]) untersuchte das *Meerwaser* in den südwestlichen Scheerenbuchten *Finnlands* und im *bottnischen Meerbusen*. Die Proben wurden in wechselnder Tiefe und Entfernung vom Festlande genommen und in denselben der Gesammtgehalt an festen Stoffen, der Gehalt an Chlornatrium, Schwefelsäure, Magnesium und Calcium bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Resultate für einige dieser Orte.

Orte	Chlornatrium	Chlormagnesium	Magnesiumsulfat	Calciumsulfat	Summe
$^1/_2$ Min. westlich von Torsö	6,438	0,919	0,463	0,403	8,223
1 km nordwestlich von Örös	5,092	0,700	0,347	0,328	6,467
$1^1/_2$ km südlich von Gifslan	4,573	0,586	0,290	0,293	5,742
2 bis 3 Min. westnordwestlich von Valsöarne	3,807	0,518	0,246	0,255	4,826
1 Min. südöstlich von Ykskivi-Bake	2,083	0,278	0,135	0,131	2,627

Die Zahlen beziehen sich auf Gramme Salz im Liter Wasser.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 807 (Ausz.). — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 517. — [3]) Helsingfors 1888; Chem. Centr. 1888, 686 (Ausz.).

Hieraus berechnet sich auf 100 Thle. Salz 78,29 bis 79,63 $NaCl$, 10,21 bis 11,17 $MgCl_2$, 5,05 bis 5,63 $MgSO_4$ und 4,91 bis 5,28 $CaSO_4$; im Allgemeinen kamen auf 88 bis 89,6 Chloride 12 bis 10,4 Sulfate.

Nach Mann[1]) kann das käufliche, etwa dreiprocentige *Wasserstoffsuperoxyd*, welches noch viele Verunreinigungen enthält, in ein reines, zur Wundbehandlung geeignetes Product verwandelt werden, wenn man dasselbe zunächst mit einem Viertelprocent reiner, concentrirter Phosphorsäure versetzt, hierauf die Flüssigkeit mit Baryumhydroxydlösung genau neutralisirt, die vom entstandenen Niederschlag abgegossene filtrirte Lösung in eine kalt gesättigte Baryumhydroxydlösung einträgt und das nunmehr ausgeschiedene hydratisirte Baryumhyperoxyd sorgfältig mit der nöthigen Menge reiner, verdünnter Schwefelsäure (100 Thle. destillirtes Wasser und 10 bis 12 Thle. Schwefelsäure) zersetzt.

C. T. Kingzett[2]) hat gefunden, daſs beim Ueberleiten eines Gemenges von Chlorwasserstoffgas und Luft bei hoher Temperatur, über ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium *Chlor* gebildet wird. Die Reactionen des Verfahrens von Weldon-Pechiney[3]) sind daher durch folgende Gleichungen auszudrücken: $H_2O + MgCl_2 = MgO + 2HCl$; $2HCl + O = H_2O + Cl_2$; $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$. Er schlug ferner vor, bei diesem Verfahren Ziegel, Bimsstein und dergleichen mit den Magnesiumverbindungen zu imprägniren und dann darüber Chlorwasserstoff und Luft, sowie auch erforderlichenfalls Wasserdampf zu leiten. — Mond und Devar machten zu diesen Ansichten Kingzett's kritische Bemerkungen.

E. Solvay[4]) verwendete nunmehr bei Seinem Verfahren der Darstellung von *Chlor* und *Salzsäure* aus Chlormagnesium[5]) an Stelle der letzteren Substanz Carnallit oder Kaïnit.

Nach L. Mond und G. Eschellmann[6]) gelang es nach dem

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1455. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 286; Monit. scientif. [4] 2, 797. — [3]) JB. f. 1885, 2055, 2074. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 863 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1564 (Patent). — [5]) JB. f. 1878, 1118; f. 1881, 1256 f. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 761 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 448 (Patent).

bisherigen Verfahren der Darstellung von *Chlor* aus *Chlorwasserstoff* oder *Chlorammonium* und *Magnesia* [1]) nie, ein annähernd von Chlorwasserstoff freies Product zu erzielen, da das sich bildende Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid hartnäckig etwas Wasser zurückhielt, welches dann bei der Zersetzung der Chloride mit Luft zur Bildung von Chlorwasserstoff Veranlassung gab. Dieser Uebelstand soll nun nach Denselben dadurch vermieden werden, dafs man der Magnesia 5 bis 6 Proc. ihres Gewichtes Kalium- oder Natriumchlorid, oder solcher Alkaliverbindungen beimengt, welche im Verlaufe des Processes in Chloride übergeführt werden (z. B. Hydroxyde, Carbonate, Silicate, Aluminate, Bromide, Jodide oder Fluoride). Die Chloride werden mit der Magnesia und etwas Pfeifenthon nebst Wasser zu Ziegeln, Kugeln oder Brocken geformt. Die Alkalichloride sollen die Aufnahme von Wasser durch das im ersten Theil des Processes gebildete Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid verhindern, so dafs bei nachfolgender Erhöhung der Temperatur und gleichzeitigem Durchleiten von Luft sich reines, chlorwasserstofffreies Chlorgas entwickelt. Die Darstellung des Chlors auf diesem Wege kann continuirlich gestaltet werden, wenn man in Apparaten, wie jene beim Deacon'schen Chlorprocesse [2]) verwendeten, über das Gemenge von Magnesia und Alkalichlorid bei 450 bis 550° ein entsprechendes Gemisch von Salzsäuregas und Luft leitet.

Nach W. Donald [3]) soll *Chlor* aus *Chlorwasserstoffgas* durch Oxydation mittelst Salpetersäure gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird das getrocknete Chlorwasserstoffgas mit einer Temperatur von höchstens 38° in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geleitet. Die sich entwickelnden, aus Chlor und Stickoxyden bestehenden Gase, leitet man zunächst durch verdünnte Salpetersäure und danach durch Schwefelsäure. Die mit Stickoxyden gesättigte Salpetersäure kann dann, zur vollständigen Oxydation der ersteren, unter Ein-

---

1) Vgl. JB. f. 1878, 1118; f. 1881, 1256 f.; f. 1886, 2045. — 2) JB. f. 1876, 1081, 1084. — 3) Ber. (Ausz.) 1888, 908 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 712 (Patent).

leiten von Luft und Anwendung von entsprechenden Rückflufskühlern erhitzt werden; nicht oxydirtes Stickoxyd wird aus dem Kühler erst in ein gekühltes Gefäfs mit Salpetersäure und dann in ein mit Schwefelsäure versehenes Gefäfs geleitet. Die mit Stickoxyd beladene Schwefelsäure mufs endlich zu geeigneter Zeit durch Einblasen von Luft oxydirt und das entstandene Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure von Neuem in den Procefs eingeführt werden.

Nach einem von Th. Schlösing [1]) angegebenen Verfahren zur Darstellung von *Chlor* aus *Chlormagnesium* wird das durch Eindampfen und fleifsiges Rühren während des Erstarrens erhaltene, körnige Chlormagnesium zur vollständigen Entwässerung in einem Strome von Chlorwasserstoffgas weiter erhitzt, und auf diese Weise ein Product gewonnen, welches geeignet ist, beim Erhitzen auf dunkle Rothgluth im Luftstrome [2]) ein Gasgemenge zu liefern, das 30 Volumprocente Chlor enthält.

In den Mineral Resources of the United States [3]) wurde eine *Statistik der Bromproduction* veröffentlicht.

W. C. Day [4]) veröffentlichte eine *Statistik der Production von Schwefel.*

E. W. Parnell und J. Simpson [5]) schlugen bei Ihrem Verfahren der Gewinnung von *Schwefelwasserstoff* [6]) vor, für den Fall, als die Beschaffung von Leblanc-Sodarückständen unthunlich ist, statt derselben Calcium- oder Baryumsulfid zu verwenden, welche Materialien zu diesem Zwecke aus Gyps oder Schwerspath durch Glühen mit Kohle zu gewinnen seien.

Dieselben [7]) haben gefunden, dafs man zur Gewinnung von *Schwefelwasserstoff* aus Lösungen von Schwefelammonium mit Vortheil zunächst verdünntes Kohlensäuregas verwendet, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beginnt. Es wird hierdurch eine gröfsere Menge Kohlensäuregas zunächst absorbirt. Hierauf leitet man weiter verdünntes, oder, zur Darstellung von reinem

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 907 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 2045. — [3]) Mineral Resources of the United States 1887, 626. — [4]) Daselbst, S. 604. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 762 (Patent). — [6]) JB. f. 1885, 2073. — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 804 (Patent).

Schwefelwasserstoff, reines Kohlensäuregas bis zur Bildung einer Ammoniumsupercarbonatlösung ein.

York Schwartz[1]) hat die *Inhalationsgase des Bades Neundorf* untersucht. Als Endergebnifs dieser Untersuchung ergab sich Folgendes: Die wirksame Schwefelverbindung des Neundorfer Quellwassers ist der Schwefelwasserstoff. Wird das Wasser im fein vertheilten Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, so wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und zu unterschwefliger Säure oxydirt. Diese Umwandlung des Schwefelwasserstoffs macht es möglich, dafs dem Körper durch die Lunge grofse Mengen einer Schwefelverbindung ohne schädliche Nebenwirkung zugeführt werden können.

A. Frank[2]) hielt einen Vortrag über den *Sulfitstoff* und die *Darstellung* resp. *Wiedergewinnung* der *schwefligen Säure* bei der *Sulfitcellulosefabrikation*[3]). Nach Demselben gelingt es, die Menge von Schwefelsäureanhydrid, die neben dem Schwefeldioxyd beim Kiesofenbetrieb entsteht, auf folgende einfache Art zu bestimmen: Ein gewisses Mafs des Gasgemenges wird durch eine bestimmte Menge $^1/_{10}$-Normaljodlösung bis zur Entfärbung geleitet und die entfärbte Flüssigkeit mit $^1/_{10}$-Normalnatron neutralisirt. Liegt reines Schwefeldioxyd vor, so mufs man zur Neutralisation genau doppelt so viel Natronlösung verbrauchen, als die Menge der angewendeten Jodlösung betrug; ist das Gas jedoch mit Schwefeltrioxyd gemischt, so wird zur Neutralisation eine gröfsere Menge der Natronlösung nothwendig sein. In Bezug auf die Darstellung der Sulfitlaugen ist zu erwähnen, dafs ein übermäfsiger Kalkgehalt der Fabrikation des Sulfitstoffes hinderlich ist, dafs ferner die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Bleisorten, beim Kochen mit Sulfitlaugen unter Druck, wesentlich durch kleine Beimischungen anderer Metalle beeinflufst wird; so ist ein Zinkgehalt des Bleies schädlich, dagegen ein mäfsiger Antimongehalt fast ohne nachtheilige Folgen.

Nach E. Hänisch und M. Schröder[4]) wird zur Darstellung

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 761. — [2]) Chem. Centr. 1888, 356 (Ausz.). — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2195. — [4]) Chem. Centr. 1888, 650 (Patent); Dingl. pol. J. 267, 321 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 146 (Patent).

von *Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung*[1]) das in einer zweistiefeligen, combinirten Misch- und Druckpumpe im richtigen Verhältnisse (25 Proc. Schwefeldioxyd auf 75 Proc. Luft) gemischte und comprimirte Gasgemisch über die glühende, platinirte Contactmasse geleitet.

V. J. Ragosine und P. S. Dworkowitsch[2]) haben *Schwefelsäureanhydrid* aus den in grofsen Mengen bei der Reinigung von Naphta durch Schwefelsäure abfallenden *sauren Rückständen*, welche bis 90 Proc. freie Säure enthalten, gewonnen, indem Sie diese Rückstände mit Metalloxyden, besonders Eisenoxyd, versetzten und die erhaltenen festen Massen, mit oder ohne vorhergegangener Extraction mit leichten Petroleumkohlenwasserstoffen, in einem eigens gebauten Ofen unter Einblasen getrockneter Luft auf 300 bis 500° erhitzten.

G. Lunge[3]) kritisirte in einem längeren Aufsatze die von Raschig[4]) aufgestellte *Theorie des Bleikammerprocesses.* — F. Raschig[5]) schrieb hierauf eine Entgegnung, welche von G. Lunge[6]) abermals einer eingehenden Kritik unterworfen wurde.

H. de Grousilliers[7]) empfahl zur Abscheidung der theerigen Substanzen aus der *Abfallschwefelsäure* der Petroleum-, Paraffin- und Theerindustrie, diese Säure mit der zur Bildung von Disulfat genügenden Menge Kaliumsulfat zu versetzen, dann zu erhitzen und abzudampfen. Bei einer gewissen Concentration scheiden sich die Verunreinigungen als dicker, leicht zu entfernender Theer ab. Das Disulfat wird aufserdem zur Entfernung der letzten Theerreste und des Krystallwassers in einem Flammofen erhitzt. Die Abscheidung des Theers kann durch Zusatz eines specifisch schwereren Salzes, wie Magnesiumsulfat, befördert werden.

E. Meyer[8]) hat ein Verfahren zur Erzeugung des *Ammoniaks* aus *Melasserückständen*, ohne dieselben zu verkohlen, unter

---

[1]) Vgl. JB. f. 1880, 1288. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 489 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1048 (Patent). — [3]) Ber. 1888, 67; Monit. scientif. [4] **2**, 250, 1078; Chem. News **57**, 69. — [4]) JB. f. 1887, 417 f., 2544. — [5]) Ann. Chem. **248**, 123. — [6]) Ber. 1888, 3223. — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 770 (Patent). — [8]) Daselbst, S. 460 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1048 (Patent).

gleichzeitiger Gewinnung von *Oxalsäure* und *Alkalisalzen* aufgefunden. Danach werden die Melasse oder die eingedickten Entzuckerungslaugen und Melasseschlempen mit einem grofsen Ueberschufs von rohen Aetzalkalien in gufseisernen Retorten bei 180 bis 220° der Destillation unterworfen, wobei sich Ammoniak und Alkalioxalate bilden. Der Schmelzrückstand wird dann in Wasser gelöst und aus der Lösung entweder Natriumoxalat durch Krystallisation gewonnen, oder die Oxalsäure als Kalksalz gefällt. Die Mutterlauge ist zum Theil auf Melasseasche, zum Theil auf Aetzlauge zu verarbeiten; im letzteren Falle an Stelle des Wassers verdünnte Entzuckerungslauge und, anstatt frischen, gebrannten Kalkes, zum Caustificiren das beim Abscheidungsverfahren abfallende Kalkhydrat zu benutzen.

A. French[1]) hat beobachtet, dafs auf einem in Brand gerathenen Haufen kohlehaltiger Asche, beim Begiefsen mit kochsalzhaltigem und zugleich schwefligsäurehaltigem Wasser, sich reichliche Mengen von *Chlorammonium* gebildet hatten. Daraufhin ausgeführte Experimente mit Kohle, Schiefer und anderen stickstoffhaltigen Materialien, ferner mit Pyrit als Entwickler von schwefliger Säure und Wasserdampf, ergaben stets reichliche Quantitäten Chlorammoniums, so dafs dieses Verfahren der technischen Verwerthung zugänglich sein dürfte.

K. W. Jurisch[2]) hat das Verfahren zur *Darstellung* von *Salzsäure* und *Ammoniak* aus *Chlorammonium* durch Zersetzung mit Phosphorsäure von O. N. Witt[3]) einem näheren Studium unterworfen und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten: Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Salmiak war $^2/_3$ der angewendeten Phosphorsäure gebunden worden, während $^1/_3$ noch freie Säure blieb; von jedem Theile war die Hälfte Phosphorsäure, beziehungsweise Phosphat geblieben, während die andere Hälfte in Pyrophosphorsäure, beziehungsweise Pyrophosphat übergegangen war. Wurde die Erhitzung der Schmelze bis auf 400° gesteigert, so liefs sich ohne Verlust an Phosphorsäure

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 735. — [2]) Dingl. pol. J. 267, 424. — [3]) JB. f. 1887, 2046.

sämmtliche Salzsäure und dann 63,5 Proc. Ammoniak austreiben. Endlich kann man ohne Verlust an Phosphorsäure successive mit derselben Menge immer neue Mengen von Salmiak zersetzen. — Nach einer Privatmittheilung von O. N. Witt ist es bis jetzt nicht gelungen, ein Ofenmaterial aufzufinden, welches dem Angriff der schmelzenden Phosphorsäure auf die Dauer widersteht (selbst Platin wird — entgegen einer Angabe von Berzelius — stark angegriffen).

F. Raschig[1]) nahm ein Patent auf die Herstellung von *Hydroxylamin*, welches sich im Wesen auf die Resultate Seiner Arbeit über die Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure stützt[2]). Trägt man danach der Gleichung $NaNO_2 + 2HSO_3Na = HON(SO_3Na)_2 + NaOH$ entsprechende Mengen von Natriumdisulfit in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Natriumnitrit ein, so entsteht neben freiem Natronhydrat das *hydroxylamindisulfosaure Natron*. Durch Zusatz entsprechender Mengen eines leicht löslichen Kalisalzes läfst sich daraus das schwer lösliche *Kalisalz* der Säure in dichten Krystallen gewinnen. Dieses Kalisalz kann dann durch Erhitzen mit Wasser, am besten auf 130°, der Gleichung $2HON(SO_3K)_2 + 4H_2O = (NH_3OH)_2SO_4 + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$ gemäfs, in Hydroxylaminsulfat, Kaliumsulfat und Schwefelsäure gespalten werden. Die ursprüngliche Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Natron und Natronhydrat kann ferner mit geringen Mengen einer Mineralsäure behandelt werden, wodurch *hydroxylaminmonosulfosaures Natron*, $HONHSO_3Na$, entsteht, welches durch Erhitzen mit Wasser auf 130° ebenfalls Hydroxylaminsulfat liefert. An Stelle der Natronsalze können auch direct die Kalisalze in Verwendung kommen und ferner neutrale Sulfite benutzt werden. Endlich läfst sich auch die Herstellung des Kaliumdisulfites mit der Gewinnung des hydroxylamindisulfosauren Kali's in einer Operation vereinigen, indem man in eine Mischung von Kaliumnitrit und Kaliumhydroxyd schweflige Säure einleitet.

A. Nicolle[3]) gab folgende Verbesserungen in der Her-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 58 (Patent). — [2]) JB. f. 1887, 412 f. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 148 (Ausz.).

stellung von *Phosphor* an. Natürliches oder künstliches Phosphat wird mit Salpetersäure aufgeschlossen, die Lösung mit schwefelsaurem Kali versetzt, der entstehende Gyps abfiltrirt und zum Filtrat Quecksilbernitrat hinzugefügt. Beim Destilliren des erhaltenen Quecksilberphosphates mit Kohle geht zuerst Quecksilber und hierauf Phosphor über. Als Nebenproduct wird Kaliumnitrat gewonnen.

In den Mineral Resources of the United States [1]) wurde eine *Statistik der Production von Graphit* veröffentlicht.

W. Hepworth-Collins [2]) untersuchte vier Sorten von *Graphit* aus den Bagoutal'schen Bergen in Sibirien und erhielt nachstehende Resultate (in Procenten):

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	38,16	38,09	40,31	39,09
Siliciumdioxyd	39,22	39,37	38,00	38,75
Thonerde	14,20	13,91	13,21	14,04
Kalk und Magnesia	2,23	3,01	2,07	1,19
Eisenoxyd	4,72	4,10	5,15	4,10
Lösliches und Verlust	1,47	1,52	1,26	2,83

A. Targioni-Tozzetti und A. Berlese [3]) haben Versuche über die emulsionswirkende Kraft verschiedener Substanzen auf *Schwefelkohlenstoff* und andere Antiseptica, ferner über die antiseptische Wirkung dieser Emulsion und über die Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs aus denselben angestellt. Als *Antiseptica* kamen noch in Verwendung Theer, Schwefeläthyl, Phenol, Benzin, Naphtalin, Nitrobenzol, Chloroform, Tabaksaft, Gaskalk, Gaswasser, Petroleum und schweflige Säure, als emulsionirende Substanzen Seife, Oel und Kalkwasser. Das Wirkungsvermögen der Antiseptica gegenüber Insecten und Larven (Blatta orientalis, Ocypus olens, Pentodon punctatus, Agriotes, Elater M., Tenebrio molitor, Julus flavipes, Porcellio M.) nimmt in folgender Reihenfolge ab: Schwefelkohlenstoff, Phenol, Petroleum, Naphtalin, Benzin, Aethylsulfid, Nitrobenzol.

[1]) Mineral Resources of the United States 1887, 672. — [2]) Chem. News 57, 36. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 14, 26.

Löwig[1]) hat nunmehr gefunden, daſs bei Seinem Verfahren[2]) der Darstellung von *Aetzalkalien* und *Kohlensäure* mittelst Alkalicarbonaten und Eisenoxyd, sich besonders gut das durch Erhitzen von Natriumdicarbonat des Ammoniaksodaprocesses erhaltene Natriumcarbonat eignet. Das rohe Dicarbonat kann zunächst, mit dem Eisenoxyd gemischt, in einem geschlossenen Apparate geglüht werden, um Ammoniak und Kohlensäure zu gewinnen; hierauf soll das noch warme Gemisch in einem eigens construirten, *rotirenden Ofen* dem eigentlichen Zersetzungsproceſs unterworfen werden.

E. Pfeiffer[3]) beschrieb in einem Aufsatze die derzeitigen *Verhältnisse der Kaliwerke*, speciell jener von *Staſsfurt.*

L. Janet[4]) beschrieb in ausführlicher Weise die *Staſsfurter Salzindustrie.*

An unten angegebener Stelle[5]) wurde eine Statistik der *Production* von *Kalium- und Natriumsalzen* veröffentlicht.

Nach F. P. E. de Lalande[6]) läſst man zur *Darstellung* von *Aetzalkalien* und *Hydraten* der *alkalischen Erden* die betreffenden Sulfide auf Zinkoxyd einwirken: $Na_2S + ZnO + H_2O = ZnS + 2NaOH$ und $BaS + ZnO + H_2O = ZnS + BaH_2O_2$. An Stelle der Sulfide des Natriums und Baryums können auch jene des Kaliums oder Strontiums gesetzt werden. Aus dem Schwefelzink wird durch Rösten wieder Zinkoxyd und Schwefeldioxyd gewonnen.

H. Herberts[7]) hat ein Verfahren angegeben, um concentrirte *Alkalicarbonat*laugen im Vacuum zu *caustificiren.* Danach sollen sich Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonat von 18 bis 20° B., und selbst concentrirtere Laugen, durch Aetzkalk im Vacuum bei bestimmter Temperatur vollständig caustificiren lassen. Auch die Filtration der caustificirten Laugen geschieht im Vacuum und das Auswaschen des kohlensauren Kalkes wird mit hochgespannten Wasserdämpfen vorgenommen, wodurch derselbe fast trocken und direct versandtfähig zu erhalten ist.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 267 (Patent). — [2]) JB. f. 1883, 1688. — [3]) Arch. Pharm. [3] 26, 70. — [4]) Ann. min. [8] 14, 479. — [5]) U. St. Geolog. Surwey 1887, 611, 128. — [6]) Chem. Centr. 1888, 206 (Patent). — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 553 (Patent).

Nach Schliephacke und H. Riemann[1]) sollen die Roh-*Carnallit*lösungen und Abfalllaugen der *Chlorkaliumfabrikation* durch Zusatz von Kaliumsilicat von dem Chlormagnesium befreit werden, wodurch unlösliches Magnesiumsilicat und Lösungen entstehen, welche nur Chlorkalium enthalten. Zur Herstellung des *Kaliumsilicates* werden Feldspath oder Granit mit Rohcarnallit in einem Schachtofen niedergeschmolzen, wobei sich Salzsäure und eine leichtflüssige Schmelze von Doppelsilicaten aus Aluminium, Kalium und Magnesium bilden. Die Schmelze wird im dünnen Strahle in Wasser gegossen und dabei eine Lösung von Kaliumsilicat erhalten.

Nach P. Degener[2]) gelingt es, fast chemisch reines *Natriumchlorid* aus Rohstoffen zu gewinnen, wenn man letztere aus einer heifsen Chlorcalciumlösung vom spec. Gewicht 1,1 umkrystallisirt. Eine solche Chlorcalciumlösung löst in der Hitze viel mehr Chlornatrium als in der Kälte, und andererseits ist das aus den in den Rohstoffen enthaltenen Sulfaten des Natriums und Magnesiums gebildete Calciumsulfat in der genannten Chlorcalciumlösung so gut wie unlöslich.

C. Ochsenius[3]) beschrieb die Bildung der *Steinsalzlager* und der *Mutterlaugensalze.*

R. Fresenius[4]) hat das *Wasser* der *Soolquelle* im Admiralsgarten zu Berlin untersucht und in 1000 Gew.-Thln. desselben gefunden:

Chlornatrium	26,715139	Schwefelsaurer Baryt	Spur
Chlorkalium	0,139062	Doppeltkohlens. Magnesia	0,374173
Chlorlithium	0,002197	„ Eisenoxydul	0,011168
Chlorammonium	0,018855	„ Manganoxydul	0,000221
Chlorcalcium	0,520697	Phosphorsaure Thonerde	0,000107
Chlormagnesium	0,644199	Kieselsaure Thonerde ($Al_2O_3 . 3SiO_2$)	0,002173
Bromnatrium	0,020943	Borsaurer Kalk	0,005807
Jodnatrium	0,000598	Kieselsäure	0,013925
Schwefelsaurer Kalk	0,297493	Kohlensäure, freie	0,014010
Schwefelsaures Strontian	0,037129		

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 763 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1194 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 200 (Patent). — [3]) Philad. Acad. Proc. 1888, 181. — [4]) J. pr. Chem. [2] 38, 236.

K. Kraut und W. Launhardt[1]) veröffentlichten auf Veranlassung der Salzbergwerke Aschersleben, Neu-Stafsfurt und Westeregeln eine Denkschrift über den *Stafsfurt-Magdeburger Laugencanal.* In derselben sind zahlreiche Analysen der Stafsfurter Endlaugen, des Elbewassers bei Magdeburg, des Saalewassers, des Wassers aus dem Mannsfelder Schlüsselstollen, des Wassers aus dem Friedeburger Stollen, des Wassers der Wipper und Fuhne, des Wassers der Bode und ihrer Zuflüsse oberhalb Etgersleben, des Magdeburger Leitungswassers und des Elbewassers von Tochheim mitgetheilt, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Die Resultate Ihrer Untersuchung wurden in folgenden neun Punkten zusammengefafst: 1. Die *Elbe* führt bei Magdeburg bei den verschiedensten Wasserständen und Windrichtungen stets an der linken, Magdeburg begrenzenden Seite ein an Mineralstoffen reicheres, an der rechten, Magdeburg gegenüberliegenden Seite ein an diesen Bestandtheilen ärmeres *Wasser.* In runden Zahlen sind im rechtsseitigen Wasser einige Mineralstoffe zu $^1/_3$, andere bis zu $^2/_3$ von derjenigen Menge enthalten, welche sich an der Magdeburger Seite findet. 2. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der verschiedenen Zusammensetzung einerseits des Wassers, welches die Saale führt, andererseits des Wassers der Elbe, bevor diese die Saale aufgenommen hat. Schon im oberen Laufe, vor dem Einflusse des Friedeburger Stollens und der Laugen, welche Kali- und Soda-Industrie zuführen, zeigt das Wasser der *Saale* eine bis zu 32° steigende, besonders durch hohen Gehalt an Gyps bedingte Härte und ist überhaupt reich an Mineralstoffen, während das Elbewasser von Tochheim an Mineralstoffen arm und als besonders weiches Wasser für alle Verbrauchszwecke vorzüglich geeignet ist. 3. Da die Abflüsse der Kali-Industrie nur einen kleinen Bruchtheil der Mineralstoffe bilden, welche im Saalewasser und demzufolge im linksseitigen Elbewasser bei Magdeburg enthalten sind, so kann ihre Beseitigung keine wesentliche Verbesserung des Elbewassers bewirken; die alleinige Ableitung der Laugen der Kali-Industrie

[1]) Darmstadt, C. F. Winter'sche Buchdruckerei 1888.

würde ein zweckloses und widersinniges Unternehmen sein. 4. Auch nach Fortnahme der durch den Friedeburger Stollen, durch Salinen, Salzquellen, Soda- und Zuckerindustrie zugeführten fremden Stoffe bleibt das linksseitige Elbewasser reicher an Mineralstoffen, als es das rechtsseitige Elbewasser jetzt ist. 5. Durch ein gufseisernes Rohr selbst von aufsergewöhnlicher Weite würde man die abzuleitenden Laugen mit starkem Druck pressen müssen. Dadurch würde die Zuleitung aus den einzelnen Werken aufserordentlich erschwert und die ganze Anlage im Bau und Betriebe sehr kostspielig werden. 6. Sobald man aber Laugen verschiedener Abstammung und Beschaffenheit mit einander vermischt abzuleiten beabsichtigt, wird die Anwendung eines eisernen Rohres unmöglich, da Absätze und Inkrustationen die lichte Weite des Rohres rasch vermindern, damit den erforderlichen Druck steigern und endlich das Rohr verstopfen würden. 7. Auch an den Bau eines offenen Canales für diesen Zweck kann ernstlich nicht gedacht werden, da die technischen Schwierigkeiten, die Anlage- und Unterhaltungskosten ein solches Unternehmen verbieten. 8. Falls es erforderlich werden sollte, Magdeburg ein an Mineralstoffen ärmeres Wasser zuzuführen, als es die jetzige Leitung, welche das Wasser nahe dem linken Ufer der Elbe schöpft, zu liefern vermag, so kann dieser Zweck dadurch erreicht werden, dafs man das Schöpfrohr der Leitung mittelst eines an geeigneter Stelle quer durch die Elbe gelegten Rohrstranges bis zum rechten Ufer verlängert. 9. Die Kosten eines solchen Schöpfrohres würden, selbst wenn man Anlafs haben sollte, dasselbe bis nach Tochheim zu verlängern, weniger betragen als die einjährigen Zinsen der Anlagekosten und die einjährigen Unterhaltungskosten des um vieles weniger leistenden Laugencanales.

C. Huggenberg[1]) gab ein Verfahren an zur Darstellung von *Nitriten der Alkalien* und *alkalischen Erden* unter gleichzeitiger Gewinnung der *Chromate*, *Manganate* und *Arseniate* derselben. Danach werden Nitrate mit Basen, welche die ent-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 490 (Patent).

stehenden Sauerstoffsäuren des Chroms, Mangans und Arsens zu binden vermögen, und den entsprechenden niederen Oxydationsstufen der letztgenannten Elemente auf höhere Temperatur erhitzt. Beispielsweise wird durch Erhitzen von Baryumhydroxyd, Mangansuperoxyd und Natriumnitrat nach der Gleichung $Ba(OH)_2 + MnO_2 + NaNO_3 = NaNO_2 + BaMnO_4 + H_2O$ Natriumnitrit neben unlöslichem *Baryummanganat* erhalten. Letzteres kann als grüne Farbe Verwendung finden, oder aber es wird durch Kochen mit Alkalicarbonatlösung unter Einleiten von Kohlensäure in Baryumcarbonat, Mangansuperoxyd und Alkalipermanganat umgesetzt.

C. Ochsenius[1]) beschrieb die geologischen Verhältnisse der *Natronsalpeterlager* landeinwärts von Taltal in der chilenischen Provinz Atacama, und schloſs hieran Seine *Theorie der Bildung der Natronsalpeterlager* aus Mutterlaugensalzen. Diese Theorie besteht im Wesentlichen aus der Annahme der Bildung von Küstencordilleren, der Hebung der andinen Steinsalzbecken, dem Abflieſsen der Mutterlauge, der Bildung von Natroncarbonaten unter Einfluſs der vulkanischen Kohlensäure-Exhalationen, dem Anwehen von ammoniakhaltigem Staub von den den Küsten vorliegenden Guano-Inseln und der Nitrificirung einerseits, sowie Anreicherung von Phosphaten auf den Inseln andererseits.

G. Tauber[2]) beobachtete, daſs ein *Doppelsalz* von *Natriumsulfit* und *Ammoniumsulfit*, $2 Na_2SO_3 . (NH_4)_2S_2O_3 . 10 H_2O$, sich bei hinreichender Concentration überall da ausscheidet, wo seine Bestandtheile, gleichgültig in welcher Verbindungsform, ob als Sulfite, Disulfite oder theilweise als Chloride, zusammentreffen; Er gründete hierauf ein Verfahren zur Darstellung von *Natrium-Ammoniumsulfit*, *Natriumsulfit* und *Natriumhydroxyd.* Danach leitet man in eine Chlornatriumlösung Ammoniak und schweflige Säure bis zur eben beginnenden sauren Reaction ein, scheidet das ausfallende Doppelsalz in der Centrifuge ab und erhitzt es auf 110°, wobei Ammoniak und schweflige Säure entweichen und

[1]) Chem. Centr. 1888, 1292 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 763 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1194 (Patent).

Natriumsulfit zurückbleibt. Das Natriumsulfit kann dann durch Kochen mit Kalkhydrat in unlösliches Calciumsulfit und Natronlauge umgesetzt werden, oder man erhitzt das Doppelsalz direct mit Kalkhydrat, in welchem Falle unter Entweichen von Ammoniak gleichfalls Calciumsulfit und Natronlauge entstehen.

F. Witting[1]) beschrieb die *Boraxfabrikation* aus *Boronatrocalcit* (kurz Borkalk genannt), wie dieselbe gegenwärtig in den Hamburger Raffinerien üblich ist. Die Fabrikation zerfällt in vier Operationen: 1. Die Kochung des Borkalkes mit Soda. 2. Die Aufarbeitung der Rückstände (Schlamm). 3. Die Feinkrystallisation. 4. Die Aufarbeitung der Laugen (auf Natriumsulfat).

A. Fletcher[2]) hat vor der chemischen Section der Britisch Association in Manchester einen interessanten Vortrag über die gegenwärtige Lage der *Soda-Industrie* in England gehalten.

Aus einem Berichte in Dingler's Journal[3]) über neue *Verfahren* und *Apparate* der *Soda-Industrie* konnte Nachstehendes entnommen werden: N. Mathieson und J. Hawliczek behandeln zur Gewinnung von nahezu chemisch reinem *Natriumdicarbonat* Rohsoda oder rohes Schwefelnatrium oder rohes Dicarbonat mit 16- bis 19 procentiger Salzsoole und leiten in die Lösung Kohlensäure ein, wodurch nahezu alles Natron der Rohstoffe als reines Dicarbonat in krystallinischer Form abgeschieden wird. — Chr. Heinzerling und J. Schmid halten es für vortheilhaft, bei der Gewinnung von *Salzsäure* das beim Trocknen des Magnesiumchlorides sich ergebende Gemisch von Wasserdampf und Salzsäuregas über das bereits entwässerte und in Muffeln erhitzte Magnesiumchlorid, beziehungsweise Magnesiumoxychlorid zu leiten.

G. E. Davis[4]) hat folgendes Verfahren zur Gewinnung von *Soda* angegeben: Ein Alkalichlorid wird durch Ueberleiten von Luft, schwefliger Säure und Wasserdampf in Sulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt und wird über das noch heifse Sulfat Wassergas

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 483. — [2]) Dingl. pol. J. 267, 465. — [3]) Daselbst, S. 356 (Patente). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 615 (Patent).

geleitet. Durch den Wasserstoff des letzteren wird das Sulfat zu Sulfid reducirt, welches durch Behandlung mit Kohlensäure und Dampf Carbonat liefert. Der entweichende Schwefelwasserstoff kann wieder zu schwefliger Säure verbrannt, und die Kohlensäure aus dem Gemische von Kohlenoxyd und Wasserdampf durch Ueberleiten über erhitzte Flächen gewonnen werden.

A. F. Chance[1]) hat es erreicht, auf einfache Weise aus den *Sodarückständen* des Leblanc-Processes fast sämmtlichen Schwefel (95 Proc.) in Form von solchem oder Schwefelsäure zu gewinnen, indem Er die Rückstände mit hochprocentiger Kohlensäure (Kalkofen-Kohlensäure) behandelte. Es bleibt hierbei ein Rückstand von sehr fein vertheiltem Calciumcarbonat, welches wieder in den Sodaprocefs eingeführt oder in vortheilhafter Weise zur Cementfabrikation verwendet werden kann. Das Verfahren ist eine Verbesserung des früheren von v. Miller und Opl[2]) in Combination mit der Claus'schen Methode zur Gewinnung von Schwefel[3]). — G. Lunge[4]) besprach dieses Verfahren in sehr günstiger Weise und machte darauf aufmerksam, dafs sich die Sodafabrikation nach Leblanc nun zu folgendem Kreisprocefs gestaltet: $H_2S + O_4 = H_2SO_4$; $H_2SO_4 + 2NaCl = 2HCl + Na_2SO_4$; $Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S$; $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$; $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$.

G. Lunge[5]) schrieb einen lesenswerthen Aufsatz über die allgemeinen Reactionen des *Sodafabrikationsprocesses*, mit besonderer Berücksichtigung thermochemischer Verhältnisse.

Nach J. B. Thompson[6]) soll zur Gewinnung von *Soda* Natriumsulfat mittelst Kohle in einem Flammofen zu Sulfid reducirt werden. Nach dem Auslaugen des Glührückstandes mit Wasser wird in die Lösung Kohlensäure bis zur beginnenden Ausscheidung von Dicarbonat eingeleitet und die Lauge schliefslich gekocht. Der entweichende Schwefelwasserstoff soll auf

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 162; Monit. scientif. [4] 2, 927. — [2]) JB. f. 1884, 1723. — [3]) Daselbst, S. 1722. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 187. — [5]) Daselbst, S. 95; Monit. scientif. [4] 2, 818. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 615 (Patent).

Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet werden. Er gab auch die zu diesem Verfahren nothwendigen Apparate an.

H. Schreib[1]) berichtete über die chemischen Vorgänge beim *Ammoniaksodaprocefs*; Er hat eine Reihe von Versuchen über den Einflufs der Concentration der Lösungen und des Verhältnisses von Ammoniak und Kochsalz auf die Ausbeute von Dicarbonat ausgeführt. Zunächst fand Er, dafs die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser bei steigendem Ammoniakgehalt desselben abnimmt. Dann gab Er auch die Ausbeuten an Carbonat, beziehungsweise den Grad der Umsetzung des Chlornatriums bei verschiedener Concentration und wechselndem Ammoniakgehalt der Lösungen an. Aus den Untersuchungen ergeben sich die von Ihm schon früher[2]) mitgetheilten Folgerungen für die Praxis.

G. W. Leighton[3]) beobachtete in einer nach dem *Ammoniaksodaprocefs* arbeitenden Fabrik zu Syrakus, N. Y., beim Durchleiten von Ammoniumcarbonat und Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltenden Dämpfen durch eine Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium und Calciumsulfat führende Lauge, an den Wänden des eisernen Gefäfses die Ausscheidung von *Krystallen*, welche aus 22,230 Proc. Chlornatrium, 40,622 Proc. Natriumcarbonat, 31,569 Proc. Magnesiumcarbonat, 3,559 Proc. Calciumcarbonat, 0,080 Proc. Ferrocarbonat, 0,630 Proc. Wasser und 0,645 Proc. überschüssiger Kohlensäure bestanden.

W. W. Staveley[4]) hat einen neuen *Alkaliprocefs* (*Sodagewinnungsverfahren*) beschrieben. Das Wesentliche dieses neuen Processes besteht darin, dafs durch Erhitzen von gelöschtem Kalk, Kresol und Natriumsulfatlösung zunächst Calciumsulfat und *Kresolnatrium* gebildet werden und dafs das letztere sodann in wässeriger Lösung mit Kohlensäure zerlegt wird. Ebenso kann aus Kaliumsulfat (aus Stafsfurter Salzen) Aetzkali, beziehungsweise Potasche gewonnen werden. Das Kresol wird immer wieder in den Kreis der Operationen eingeführt; der Gyps kann zu Düngezwecken Verwendung finden.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 283; Monit. scientif. [4] 2, 1411. — [2]) JB. f. 1886, 2054. — [3]) Chem. News 57, 3. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 807.

Nach einer Notiz im Chemischen Centralblatt [1]) kommt nunmehr ein neues Sodasalz, das *Krystallcarbonat*, in den Handel, das gegenüber der gewöhnlichen Soda den Vortheil gröfserer Löslichkeit in Wasser und gröfserer Reinheit besitzt; das Salz bildet ein weifses, feines krystallinisches Pulver und bleibt immer trocken. Die Zusammensetzung im Vergleiche mit jener der Krystallsoda ist folgende:

	Na_2CO_3	$NaOH$	Na_2SO_4	$NaCl$	H_2O
Krystallcarbonat	82,50	0,00	Spur	Spur	17,00
Krystallsoda	34,22	0,10	2,54	0,17	62,82

J. J. Watts und W. A. Richards [2]) erhielten ein *neues Natriumcarbonat*, $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$, indem Sie dem Natriumdicarbonat durch Erwärmen oder vermittelst Zusatz von Aetzkali, kohlensaurem Alkali oder Erdalkalihydrat eine entsprechende Menge Kohlensäure entzogen und die Lösung bei etwa 35° der Krystallisation überliefsen.

T. M. Chatard [3]) untersuchte das *Wasser* von vier *amerikanischen Sodaseen*, und zwar von Abert-Lake, Oregon (I), von Big-Soda-Lake, Nevada (II), von Mono-Lake, Californien (III) und von Owens-Lake, Californien (IV) [4]); Er fand in einem Liter dieser Wässer:

	I	II	III	IV
SiO_2	0,232	0,304	0,0700	0,220
KCl	1,027	4,817	1,8365	3,137
$NaCl$	21,380	71,507	18,5033	29,415
Na_2SO_4	1,050	19,170	9,8690	11,080
Na_2CO_3	10,611	16,731	18,3556	26,963
$NaHCO_3$	4,872	15,220	4,3856	5,715
$MgCO_3$	—	0,862	0,1928 }	0,055
$CaCO_3$	—	—	0,0500 }	
$Na_4B_4O_7$	—	0,102	0,2071	0,475
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	—	—	0,0030	0,038
	39,172	129,13	53,4729	77,098 g

L. A. Staub [5]) beschrieb ein Verfahren der *Zerlegung* von *Natriumdicarbonat* in *Monocarbonat* und *Kohlensäure* mittelst

[1]) Chem. Centr. 1888, 1535 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 553 (Patent). — [3]) Sill. Am. J. [3] 36, 146. — [4]) Vgl. O. Löw, Wheelers Report 1876, 189. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 908 (Patent).

Ammoniak. Nach demselben wird die Zerlegung des Dicarbonates continuirlich durch dieselbe Menge Ammoniak in der Weise bewirkt, dafs man die Dicarbonatlauge oder die Mischung des Dicarbonats mit Wasser oder Endlaugen durch eine Destillationssäule bekannter Art von oben nach unten dem Ammoniak entgegen sinken läfst und unten in die Säule Dampf einleitet, oder in anderer Weise eine Erwärmung auf etwa 120° hervorbringt, so dafs sich in der Säule über einander drei verschiedene heifse Zonen bilden. In der obersten Zone wird das Monocarbonat neben Ammoniumcarbonat gebildet, welches letztere in Lösung geht, um in der zweiten Zone in Ammoniak und Kohlensäure gespalten zu werden; das Ammoniak wird erst in der untersten, heifsesten Zone aus seiner Lösung ausgetrieben. Es entweicht demnach am oberen Ende der Säule eine sehr reine Kohlensäure, während am unteren eine meist durch Spuren organischer Substanzen verunreinigte Sodalauge abfliefst, welche durch Oxydation mit Natriumhypochlorit gereinigt wird.

A. Faure[1]) hat zur ökonomischen Gewinnung der *Chloride* aus *Oxyden*, ähnlich der Thonerde, folgendes Verfahren vorgeschlagen: Die Flammen eines Gasofens streichen filtrirend nach abwärts durch eine Schicht der Oxyde (zum Beispiel von Bauxit). Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so schliefst man die Heizöffnungen und läfst die erhitzte Oxydschicht in entgegengesetzter Richtung von einem Strom Chlorwasserstoffgas durchstreichen.

J. Pattinson[2]) hat Seine Versuche[3]) über den Verlust des *Chlorkalks* an wirksamem Chlor beim Aufbewahren bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt. Aus den nunmehrigen Resultaten ergiebt sich, dafs das wirksame Chlor mit dem Fortschreiten der Zeit und der Erhöhung der Temperatur abnimmt, während die Gesammtmenge desselben nur geringen Schwankungen unterliegt.

E. Donath und F. Müllner[4]) haben gefunden, dafs Schwefel-

[1]) Compt. rend. 107, 339. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 188; Monit. scientif. [4] 2, 921. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 2060. — [4]) Dingl. pol. J. 267, 143 (Ausz.).

metalle beim Kochen mit Wasser und fein gemahlenem Mangansuperoxyd, neben Spuren von Sulfiten und Sulfaten, fast ausschliefslich *Thiosulfate* liefern. So konnte aus Schwefelnatrium oder einfach Schwefelcalcium Natriumthiosulfat, beziehungsweise Calciumthiosulfat gewonnen werden. Letzterer Körper bildet sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2\,CaS + 8\,MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4\,Mn_2O_3$.

E. Loevinsohn und M. Striegler[1]) gaben ein Verfahren an zur *Gewinnung* von *Aetzstrontian* aus den Strontianrückständen der Melasseentzuckerung. Der bei der gewöhnlichen Verarbeitung nach wiederholtem Glühen und Auslaugen zurückbleibende Strontianschlamm wird danach mit Salmiaklösung gekocht; hierbei gehen unter Entweichen von Ammoniak alle in Säure löslichen Strontium- und Calciumverbindungen, mit Ausnahme geringer Mengen der Carbonate, in Lösung. Wird nun in die filtrirte Lösung Kohlensäure und das bei der vorangegangenen Operation entwichene Ammoniak eingeleitet, so bildet sich wieder Salmiak und ein Gemisch von Calcium- und Strontiumcarbonat; letzteres Gemisch wird geglüht und das leichter lösliche Strontiumoxyd durch Auslaugen von dem Calciumoxyd getrennt. Soll auch das im Saturationsschlamm enthaltene Strontiumsulfat verarbeitet werden, so wird der Schlamm zunächst mit Kohle geglüht, der Rückstand dann mit Salmiaklösung gekocht, wobei sich Strontiumchlorid und Schwefelammonium bilden. Bei der später erfolgenden Behandlung mit Kohlensäure tritt Schwefelwasserstoff aus.

Nach einem von R. Schneider[2]) angegebenen Verfahren zur Darstellung von *Baryumhydroxyd* aus Baryumcarbonat soll das durch Reduction des Carbonates mit kohlenstoffhaltigen Körpern erhaltene, geschmolzene Baryumoxyd sofort aus dem Schmelzraum in einen kühleren Raum abgezogen und dort einem Strome gewöhnlichen Dampfes ausgesetzt werden, um es vor der Einwirkung der Kohlensäure möglichst zu schützen und es geeignet zu machen, in Wasser sofort zu Hydroxyd abgelöscht zu werden. Enthält das Carbonat etwas Sulfat (z. B. im Baryt-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 459 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 334 (Patent).

saturationsschlamm), so sollen dem Reductionsgemische Metalloxyde (Eisenstein u. dergl.) zugesetzt werden, oder der Schwefel mufs durch Anwendung von Wassergas als Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. — Nach einem Zusatzpatente Desselben [1]) sollen die Auslaugerückstände vom obigen Verfahren unter Zusatz von Calcium- oder Magnesiumcarbonat enthaltenden Zuschlägen von Neuem mit kohlenstoffhaltigem Material erhitzt werden, um noch die letzten Reste von Baryumcarbonat der Calcination zugänglich zu machen. — In gleicher Weise kann auch *Strontiansaturationsschlamm* auf *Strontian* verarbeitet werden.

F. Gutzkow [2]) beschrieb die *Darstellung* der *Magnesia* in *Californien.*

A. Feldmann [3]) erhielt durch Erhitzen von fein gepulvertem Fluorcalcium mit concentrirter Chlormagnesiumlauge das unlösliche *Fluormagnesium.* — Nach einem Zusatzpatente Desselben [4]) kann bei diesem Verfahren das Magnesiumchlorid mit Vortheil durch Carnallit ersetzt werden, wodurch die Operation auch auf trockenem Wege, ohne Zersetzung des Magnesiumchlorids unter Salzsäureentwickelung, vorgenommen werden kann. Analog gelingt es auch auf trockenem oder nassem Wege, aus den Chloriden des Strontiums oder Baryums und Fluorcalcium das *Fluorstrontium* oder das *Fluorbaryum* zu gewinnen. — Einem weiteren Patente Desselben [5]) zufolge kann das *Fluormagnesium* als werthvolles Flufs- oder Sintermittel bei der Herstellung *feuerfester Massen* und *Gegenstände* dienen.

K. Sorge [6]) schrieb einen Aufsatz über *Magnesit* und seine Verwendung als basisches, feuerfestes Material bei der Flufseisendarstellung im Siemens-Martin-Ofen. Danach hat sich der Magnesit als einzig brauchbares Material zum Ausfüttern erwiesen. Derselbe hatte bisher lediglich den Nachtheil, dafs sich aus ihm nur schwer haltbare Steine verfertigen liefsen. Nach

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 866 (Patent). — [2]) Dingl. pol. J. **270**, 30. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 117 (Patent); Chem. Centr. 1888, 134 (Patent). — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 866 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1602 (Patent); Dingl. pol. J. **267**, 319 (Patent). — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 806 (Patent). — [6]) Chem. Centr. 1888, 154 (Ausz.).

neueren Versuchen ist es jedoch gelungen, aus steierischem Magnesit (möglichst frei von Kieselsäure und mit einem Gehalte von 3 bis 5 Proc. Eisenoxydul) dauerhafte Steine zu gewinnen.

K. J. Bayer[1]) hat gefunden, dafs die durch Glühen von Bauxit mit Soda oder Aetznatron und Auslaugen erhaltene Natriumaluminatlösung, beim Schütteln mit frisch gefälltem Thonerdehydrat in der Kälte, in Cylindern mit Rührwerk, in Folge eines bisher nicht näher aufgeklärten Dissociationsvorganges, etwa 72 Proc. ihres Gehaltes an *Thonerdehydrat* in Form eines pulverigen, krystallinischen, in Schwefelsäure leicht löslichen, von Phosphorsäure und Kieselsäure freien Niederschlages abscheidet. Die abfiltrirte Lösung wird eingedampft und von Neuem zum Aufschliefsen von Bauxit verwendet.

Nach einem Patente von L. Tralls[2]) sollen zur Darstellung ammoniakhaltiger Producte, beziehungsweise von *Ammoniakalaun*, die zu röstenden Massen mit 1 Proc. Gyps vermengt werden, durch welchen das bei der Verbrennung sich bildende Ammoniak gebunden wird.

H. B. Thornton[3]) besprach die Verunreinigungen des *Zinkoxydes*, insbesondere jene mit kohlensaurem Zink.

W. Stahl[4]) hat unter den Zwischenproducten von der Sophienhütte am Unterharze hexagonal krystallisirtes *Schwefelzink* gefunden, welches nahezu rein war und nur sehr geringe grauliche Einlagerungen von Schwefelblei enthielt[5]).

T. Sterry Hunt[6]) bemerkte zu der Beobachtung der Ausscheidung von metallischem, mit Eisen legirtem *Nickel* aus geschmolzenem, eisenhaltigem *Nickelsulfid* durch T. Moore[7]), dafs Er einen ähnlichen Vorgang schon viel früher bei einer aus den Oxysulfiden des Kupfers und Eisens bestehenden Schmelze gefunden habe, wobei die stark magnetischen Ausscheidungen aus einem Gemenge von Eisen, Magnetit und Sulfiden bestanden.

G. Lunan[8]) untersuchte verschiedene Sorten von *Ferrosulfat*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 867 (Patent). — [2]) Chem. Centr. 1888, 232 (Patent). — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 321. — [4]) Dingl. pol. J. 269, 401. — [5]) Vgl. Wurtzit, JB. f. 1861, 971. — [6]) Chem. News 58, 87. — [7]) JB. f. 1887, 2521. — [8]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 226.

des Handels in Rücksicht auf die Anforderungen der britischen Pharmacopöe.

F. M. Lyte[1]) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *basischem Bleisulfat*, welches Product als Anstrichfarbe Verwendung finden soll. Danach wird aus basischer Bleiacetatlösung (vom spec. Gewicht 1,315 bei 15°) mittelst Schwefelsäure Bleisulfat gefällt und dieses dann mit neuen Mengen der gleichen Lösung in der Siedehitze behandelt.

J. Löwe[2]) fand ein neues Verfahren auf zur Darstellung von *Bleiweiſs*, welches im Wesentlichen in der Behandlung von einfach-kohlensaurem Blei mit Lösungen von basisch-essigsaurem Blei besteht. Das einfach-kohlensaure Blei wird durch Fällen der Lösungen von Bleizucker oder Bleinitrat mit festen Dicarbonaten des Kaliums, Natriums oder Ammoniums, oder mit Lösungen der Carbonate und späterem Zusatz fester Dicarbonate der genannten Metalle wie des Ammoniums gewonnen. Die Darstellung des *basisch essigsauren Bleies* geschieht durch Behandeln von 15 Thln. fein geriebener Bleiglätte, mit einer Lösung von 25 Thln. Bleizucker in 125 bis 150 Thln. Wasser. Das erhaltene Bleiweiſs enthielt in 100 Thln. 86,185 Thle. Bleioxyd, 11,270 Thle. Kohlensäure und 2,545 Thle. Wasser. — Nach einem Zusatzpatente Desselben enthält das nach den verschiedenen bekannten Methoden dargestellte *Bleiweiſs* mehr oder weniger einfach-kohlensaures Bleioxyd, welches die Deckkraft des Productes beeinträchtigt. Diese Producte können sämmtlich in eine gute Waare übergeführt werden, wenn man sie mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei behandelt.

Nach A. Jolles[3]) kann das aus essigsaurem Blei und mangansaurem Kali durch Umsetzung erhältliche *mangansaure Blei*, $PbMnO_4$, als *Oxydations-* und *Bleichmittel* verwendet werden. Wird dasselbe mit einer zu oxydirenden Flüssigkeit gekocht, so geht es rasch in *manganigsaures Blei*, $PbMnO_3$, über, welches

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 685 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1223 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 211, 924 (Patente); Chem. Centr. 1888, 701 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 149 (Ausz). — [3]) Dingl. pol. J. 267, 316 (Patent).

vollkommen unlöslich ist und sich rasch zu Boden setzt. Letzteres erleidet weder in neutraler noch alkalischer Flüssigkeit eine Zersetzung und kann durch Erhitzen an der Luft, oder unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf wieder in mangansaures Blei verwandelt werden. Das *Bleimanganat* hat eine chocoladebraune Farbe, welche beim Erhitzen auf etwa 150° unter Entweichen des chemisch gebundenen Wassers in eine dunkelbraune übergeht. Erwärmt man geringe Mengen desselben mit verdünnter Salpetersäure, so tritt die purpurrothe Färbung der Permangansäure auf; bei Gegenwart von Salzsäure oder von Chlormetallen tritt diese Reaction nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Manganat Sauerstoff unter Bildung von Bleisulfat und Mangansuperoxyd, beziehungsweise Mangansulfat.

Nach Knublauch [1]) sollen zur Gewinnung von *Cyanverbindungen* die bei der trockenen Destillation von Kohlen, Coaks, Braunkohlen, bituminösem Schiefer, Torf oder Holz entstehenden Gase, sowie Hochofengase mit einer Flüssigkeit in inniger Berührung gebracht werden, welche einen oder mehrere der unter Gruppe *A*, neben einem oder mehreren der unter Gruppe *B* näher bezeichneten Stoffe, oder bei genügendem Ammoniakgehalt der Gase einen oder mehrere Körper der Gruppe *B* allein, gelöst oder suspendirt enthält. In die Gruppe *A* gehören: Alkalien, Ammoniak (Gaswasser), alkalische Erden, Magnesia und die kohlensauren Salze der genannten Basen. Die Gruppe *B* enthält: Eisen, Mangan und Zink, sowie die künstlichen und natürlich vorkommenden Oxyde, Hydroxyde und Carbonate dieser Metalle.

C. Reinhardt [2]) hat in einer Hochofensau gröfsere Mengen von *Cyantitanstickstoff* gefunden und denselben untersucht. Das Material wurde nach dem Zerkleinern durch Sieben, Behandeln mit Salzsäure, Schwefelsäure, Flufssäure und Chromsäure, sowie durch öfteres Decantiren gereinigt. Es besitzt dann der Cyan-

---

1) Ber. (Ausz.) 1888, 208 (Patent); Chem. Centr. 1888, 650 (Patent). — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 124.

titanstickstoff eine kupferrothe, metallisch glänzende Farbe, welche beim Verreiben im Achatmörser in Dunkelroth mit bronzeartigem Schimmer übergeht; die Strichfarbe ist schwarzbraun, von mattem Aussehen. Die Verbindung ist hart und spröde, krystallisirt regulär und zwar in Form des Hexaëders (die Kante des gröfsten Würfels mafs 0,75 mm). Beim Glühen geht dieselbe unter Gewichtszunahme in Titansäure über, während Stickstoff und Cyan entweichen; der Cyantitanstickstoff ist demnach nicht als solcher flüchtig. Aus der Gewichtszunahme beim Glühen und der Bestimmung des Titans als Titansäure ergiebt sich für diese Verbindung die *Formel* Ti_5CN_4.

Die chemische Fabrik-Actiengesellschaft in Hamburg [1]) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur *Reinigung* von *Rohanthracen*, welches sich auf die bisher unbekannte Thatsache gründet, dafs sämmtliche Begleiter des Rohanthracens, namentlich auch das Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen, oder den Gemischen dieser mit den Benzolkohlenwasserstoffen, erheblich leichter löslich sind als das Anthracen selbst. Insbesondere eignen sich zur Lösung die im leichten Steinkohlentheeröle vorkommenden Theerbasen (Pyridinbasen). 1 Thl. Rohanthracen und $1^1/_2$ bis 2 Thle. entwässertes und rectificirtes Theerbasengemisch werden erhitzt, bis Alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisirte Anthracen von der Mutterlauge durch Absaugen, Pressen oder Schleudern getrennt.

Die Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau in Baden [2]) gewann *Reten*, $C_{18}H_{18}$, durch Erhitzen von *Harzöl* mit dem dritten Theile seines Gewichtes an Schwefel, bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung. Aus der Reactionsmasse wird das Reten durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzin, Petroleumäther u. s. w. abgeschieden.

v. Dechend [3]) hat gefunden, dafs die *Nitroverbindungen* sich leicht vermittelst Zinkstaub und Eisen, oder Zinkstaub allein,

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 75 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 60 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 553 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1372 (Ausz.). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 677 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1224 (Patent).

bei Gegenwart von Salzlösungen (Lösungen von Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlormagnesium, Kaliumcarbonat und -acetat) in der Siedehitze zu Gemengen von Azoxyverbindungen und Aminen *reduciren* lassen. Hierbei ist nicht die Erhöhung der Siedetemperatur durch das Salz, sondern das letztere selbst das Wirksame bei der Reduction.

Nach Angabe [1] der Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld, kommt die Eigenschaft gewisser Farbstoffe, die Baumwollfaser direct anzufärben, auch den *Natriumsalzen* der *Sulfosäuren* des *Thio-* und *Dithio-p-toluidins* [2] zu. Letztere Körper werden durch Einwirkung von Schwefel (2, bezw. 4 und mehr Mol.) auf p-Toluidin (1 Mol.) erhalten. Die Darstellung des Dithio-p-toluidins speciell geschieht durch Erhitzen von etwa 10 Thln. p-Toluidin mit etwa 6 bis 7 Thln. Schwefel im Oelbade auf 220 bis 250°, bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung. Durch Lösen des Rückstandes in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wird das Dithio-p-toluidin gereinigt. Zur Sulfurirung desselben wird dessen Sulfat mit rauchender Schwefelsäure von etwa 40 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlung behandelt. Die Sulfosäure des *Thio-p-toluidins* erhält man durch Behandlung desselben mit einer circa 20 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure. Diese Farbstoffe lassen sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen und Aminen zu gelborangen bis violetten *Farbstoffen* combiniren.

J. R. Geigy [3] nahm ein Patent auf ein Verfahren der Darstellung *unsymmetrisch substituirter Diamidodiphenylbasen*. Danach wird *Azobenzol-p-kresolnatrium* in alkoholischer Lösung einige Stunden mit Chlormethyl auf 100° erhitzt, nach dem Abdestilliren des Alkohols der Rückstand in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Zinnsalz das *Zinndoppelsalz* der neuen, unsymmetrisch substituirten Diphenylbase ausgeschieden. Das *salzsaure Salz* dieser Base, $HCl.NH_2-C_6H_4-C_6H_2\equiv(NH_2.HCl$ $OCH_3, CH_3)$, ist leicht löslich, während das *Sulfat* sich schwer

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 877 (Patent). — [2]) JB. f. 1885, 2231. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 74 (Patent); Chem. Centr. 1888, 358 (Ausz.).

auflöst. Die *Base* selbst krystallisirt in Nädelchen und schmilzt bei 82°. Die vermittelst Aethylchlorid erhaltene entsprechende *äthoxylirte Base* krystallisirt ebenfalls in Nädelchen und besitzt den Schmelzpunkt 103 bis 104°. Analog kann aus *o-Azotoluol-p-kresol* die ölige *Base*, $(CH_3, NH_2)=C_6H_3-C_6H_2\equiv(NH_2, OCH_3, CH_3)$, gewonnen werden, deren vermittelst Aethylchlorid erhaltenes *äthoxylirtes* Analogon in Nädelchen krystallisirt und bei 75° schmilzt. Diese Basen sollen zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden *Tetraazofarbstoffen* dienen.

Ewer und Pick[1]) gelang es, durch Erhitzen von 1 Thl. *α-α-Dioxynaphtalin*[2]) mit 5 Thln. bei —10° gesättigter, resp. mit 10 Thln. käuflicher Ammoniaklösung unter Druck, anfänglich auf 150 bis 180° und schliefslich auf 250 bis 300°, nach acht- bis zehnstündiger Einwirkung das entsprechende *Naphtylendiamin* zu gewinnen. Nach dem Erkalten findet sich letzteres, zum gröfsten Theile in feinen Nadeln auskrystallisirt, vor. Dieses Naphtylendiamin sublimirt in weifsen Nadeln, schmilzt bei 188 bis 190° und ist einer gegebenen Vergleichstabelle zufolge identisch mit dem von Zinin[3]) aus α-Dinitronaphtalin gewonnenen. Mittelst salpetriger Säure erhält man aus diesem Diamin eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle *Farbstoffe* liefert.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main[4]), nahmen ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *mono-* und *disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamiden*. Danach werden diese Körper durch Einwirkung primärer und secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säure erhalten. Die monosubstituirten entstehen zum Theil auch durch Zusammenschmelzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure, die disubstituirten ferner durch Einwirkung sogenannter Harnstoffchloride der secundären Basen auf tertiäre Basen in Gegenwart von Chlorzink. Die hierzu nöthigen

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 922 (Patent). — [2]) JB. f. 1887, 2588. — [3]) Ann. Chem. 52, 361; 85, 328; vgl. auch de Aguiar, JB. f. 1870, 771; Ladenburg, JB. f. 1878, 327; Griefs, JB. f. 1882, 589. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 810 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 469 (Patent).

Säurechloride können entweder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf die Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure, oder einfacher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- oder Diäthylanilin gewonnen werden [1]. Auf diese Arten wurden dargestellt: *Dimethylamidobenzo-anilid*, *-o-toluidid*, *-p-toluidid*, *-m-xylidid*, *-p-dimethylphenylendiamin*, *-m-phenylendiamin*, *-benzidin*, *-α-* und *β-naphtylamin*; *Diäthylamidobenzo-anilid*, *-o-* und *-p-toluidid*, *-α-* und *β-naphtylamin*; *Dimethylamidobenzo-methylanilin*, *-äthylanilin*, *-diphenylamin*, *-α-* und *-β-phenylnaphtylamin*; *Diäthylamidobenzo-methylanilin*, *-äthylanilin*, *-diphenylamin*.

Nach einem Patente derselben Farbwerke [2]) erhält man durch Einwirkung von Chlorphosphor, oder ähnlich wirkenden Mitteln, auf die *Anilide*, resp. *Naphtalide* der *Benzoësäure* die entsprechenden *Halogenverbindungen*, welche mit tertiären aromatischen Aminen leicht *Condensationsproducte* liefern. Diese letzteren sind farbstoffartige, in Wasser wenig lösliche Körper, die gebeizte Baumwolle lebhaft orange bis braun färben, welche jedoch beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht in primäres Amin und ein *dialkylirtes Amidobenzophenon* zerfallen. So entsteht aus dem Condensationsproduct zwischen Benzanilid und Dimethylanilin das *Dimethylamidobenzophenon*. — Nach einem Zusatzpatente derselben Farbwerke [3]) können an Stelle der einfachen Anilide der Benzoësäure auch die disubstituirten Amide dieser Säure, und anstatt der Derivate der Benzoësäure auch jene der substituirten Benzoësäuren, oder der α- und β-Naphtoësäuren verwendet werden. So entsteht aus Benzomethyl- oder Benzoäthylanilin mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Dimethylamidobenzophenon. Auf gleiche Weise wurden *Dimethylamidophenyl-m-nitrophenylketon*, *Dimethyl-* und *Diäthylamidophenylnaphtylketon* erhalten.

Nach einem weiteren Zusatzpatente [4]) derselben Farb-

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 1864. — [2]) Chem. Centr. 1888, 564, 988 (Patente). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 270 (Patent). — [4]) Daselbst, S. 768 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 432 (Patent).

werke lassen sich ähnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Benzoësäure auch die *Tetraalkyldiamidobenzophenone* aus den *mono-* oder *disubstituirten Amiden* der *Dialkylamidobenzoësäuren* gewinnen. Diese letzteren Amide kann man am einfachsten durch Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säure darstellen. Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amines mit der Dialkylamidobenzoësäure, und die disubstituirten auch durch Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer secundären Base[1]) mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden. Diese Dialkylamidobenzamide werden durch Erhitzen mit Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid in ihre Chloride übergeführt, welche gelbe bis rothe, metallglänzende, beim Erhitzen ihrer Lösungen sich unter Rückbildung des Benzokörpers zersetzende Substanzen bilden. Werden diese Chloride mit tertiären Basen condensirt und die erhaltenen Producte mit verdünnten Säuren oder Alkalien zersetzt, so entstehen die Tetraalkyldiamidobenzophenone. Man kann beide Operationen mit Vortheil vereinen, indem man auf eine Mischung des substituirten Benzamides mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel bei 100° einwirken läfst. Die Lösungen der Condensationsproducte enthalten unbeständige, gelbe bis braune und carminrothe Farbstoffe. Verdünnte Säuren spalten diese Condensationsproducte der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide in Ketone und primäre oder secundäre Amine. Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind die Condensationsproducte der monosubstituirten Amide beständig; jene der disubstituirten Amide werden jedoch durch die ersteren ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen secundären Amins tritt und ein Ketonamin erzeugt. Von Chloriden der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide wurden erzeugt: Die *Chloride* des *Dimethylamidobenzo-anilids*, *-o-toluidids*, *-p-toluidids*, *-m-xylidids*,

---

[1]) JB. f. 1887, 1939 f.

-p-dimethylphenylendiamins, *-m-phenylendiamins*, *-benzidins*, *-α-naphtylamins*, *-β-naphtylamins*; des *Diäthylamidobenzo-anilids*, *-o-toluidids*, *-p-toluidids*, *-α-* und *-β-naphtylamins*; ferner die *Chloride* von *Dimethylamidobenzo-methylanilin*, *-äthylanilin*, *-diphenylamin*, *-α-phenylnaphtylamin*, *-β-phenylnaphtylamin*; von *Diäthylamidobenzo-methylanilin*, *-äthylanilin*, *-diphenylamin*. Aus diesen wurden durch Condensation mit Dimethyl-, Diäthylanilin und Methyldiphenylamin folgende Ketone gewonnen: *Tetramethyldiamidobenzophenon* [1]) (Schmelzpunkt 173 bis 174°), *Tetraäthyldiamidobenzophenon* (Schmelzpunkt 95°), *Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon* (Schmelzpunkt 94°) und *Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon* (Schmelzpunkt 141 bis 142°).

Ewer und Pick [2]) haben durch Behandeln von 1 Thl. *Acetyl-α-naphtylamin* mit 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, von ungefähr 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt, bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur eine *Acetyl-α-naphtylaminsulfosäure* gewonnen, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht in eine neue *α-Naphtylaminmonosulfosäure* übergeführt werden kann. Letztere Säure bildet wasserfreie Nadeln, löst sich bei 15° in 465 Thln. Wasser, giebt eine in Nadeln krystallisirende Benzylidenverbindung und fluorescirt in Lösung kaum bemerkbar grünlich; der aus der entsprechenden Diazoverbindung und β-Naphtol gewonnene *Farbstoff* ist gelber als *Roccellin* [3]).

Nach L. Cassella und Comp. [4]) erhält man aus der *β-Naphtolmonosulfosäure F* [5]) durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck eine neue *Naphtylaminsulfosäure F*; dieselbe Säure kann auch durch Erhitzen der α-Naphtalindisulfosäure mit Natron und Ammoniak gewonnen werden. Beim Ansäuern der in heifsem Wasser gelösten Reactionsmasse scheidet sich die neue Sulfosäure als weifser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Lösungen der Salze dieser neuen Säure fluoresciren rothviolett; ihr Natrium-

---

1) Vgl. JB. f. 1884, 1864. — 2) Ber. (Ausz.) 1888, 325 (Patent). — 3) JB. f. 1883, 1795; f. 1884, 1850. — 4) Ber. (Ausz.) 1888, 557 (Patent). — 5) JB. f. 1887, 2582.

salz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Diese Säure läfst sich leicht diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu Farbstoffen combiniren.

Nach einem Patente [1]) der Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld, kann auch die Dahl'sche *β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure* [2]) durch Erhitzen für sich in die *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* [3]) übergeführt werden; oder es kann durch Steigerung der Temperatur diese letztere Säure direct aus dem Gemisch von Naphtylaminsulfat und Schwefelsäure erhalten werden. — Einem weiteren Zusatzpatente derselben Farbenfabriken [4]) zufolge lagert sich auch die *β-Naphtylamin-α-monosulfosäure* [5]) beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf höhere Temperatur in die *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* um, und kann die letztere Säure auch direct aus dem durch Sulfuriren von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehenden Gemenge von α- und γ-Säure, durch Erhitzen auf eine 150° übersteigende Temperatur, gewonnen werden.

Nach zwei Patenten [6]) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin kann man die *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* [7]) von der *β-Naphtylamin-β-monosulfosäure* [8]) mittelst der verschiedenen Löslichkeit der *Kupfer-* oder *Bleisalze* dieser Säuren trennen. Die β-Monosulfosäure bildet ein schwer lösliches, in musivgoldenen Krystallen erscheinendes Kupfersalz und ebenso ein schwer lösliches Bleisalz, während die entsprechenden Salze der δ-Säure in Wasser leicht löslich sind.

Die Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [9]), gaben nunmehr zur Darstellung der *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* [10]) folgende Vorschrift: 100 kg trockenes β-Naphtylaminsulfat werden in 300 kg Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen und das Gemisch auf 160 bis 170° eine Stunde lang erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in Wasser gegossen und die

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 112 (Patent). — [2]) JB. f. 1885, 2233. — [3]) JB. f. 1887, 1891 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 113 (Patent). — [5]) JB. f. 1883, 1797. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 816 (Patente). — [7]) JB. f. 1887, 1891 f. — [8]) JB. f. 1887, 2581. — [9]) Chem. Centr. 1888, 266 (Patent). — [10]) JB. f. 1887, 1891 f.

sich abscheidende Säure zur Reinigung durch das Kalksalz in das Natronsalz übergeführt. — Nach einem weiteren Zusatzpatent Derselben [1]) liefert die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit Tetrazodiphenyl einen feurig *gelbrothen*, mit Tetrazoditolyl einen *bläulichrothen* und mit diazotirtem Diamidodiphenoläther einen *blaurothen Farbstoff* von Saffraninnüance.

Dieselben Farbenfabriken [2]) erhielten *mono- und dialkylirte Naphtylaminsulfosäuren* durch Einwirkung von Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen oder anderen alkylirenden Mitteln auf die Salze der Naphtylaminsulfosäuren, erforderlichenfalls unter Mitwirkung von Alkalien. Auf diese Weise gewannen Sie: *Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure*, *Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure* und *Benzyl-β-naphtylamin-γ-monosulfosäure.* — Diese alkylirten Naphtylaminsulfosäuren gaben nach einem Zusatzpatente Derselben [3]) mit diazotirtem *Benzidin* und *Tolidin* viel tiefer blau färbende *Farbstoffe* als diejenigen sind, welche unter sonst gleichen Umständen aus den nicht alkylirten Naphtylaminsulfosäuren gewonnen werden. — Dieselben [4]) gewannen auch nach bekannten Methoden [5]) aus Benzidin und Tolidin folgende *gemischte Azofarbstoffe*: 1. *Rother Farbstoff* aus Benzidin, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure; 2. *Farbstoff* aus Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure; 3. zwei *gelbere Farbstoffe* aus Benzidin, beziehungsweise Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin; 4. *blauvioletter Farbstoff* aus Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphthylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure; 5. *blaurother Farbstoff* aus Tolidin, α-Naphtionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Dahl und Comp. [6]) liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung und Abscheidung einer neuen *α-Naphtylamindisulfosäure* patentiren. Danach läfst sich das auf üblichem Wege (Sulfuriren

[1]) Chem. Centr. 1888, 312 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 267 (Patent). — [3]) Daselbst, S. 564 (Patent). — [4]) Daselbst, S. 882 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 382 (Patent). — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2709. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 119 (Patent); Chem. Centr. 1888, 314 (Patent).

von 1 Thl. α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Thln. 25procentiger, rauchender Schwefelsäure bei 120°) erhaltene Gemenge der Naphtylamindisulfosäuren durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze derselben in Alkohol in seine Bestandtheile zerlegen. Wird das Kalksalz des Gemenges der Disulfosäuren mit 96procentigem Alkohol ausgekocht, so geht das Kalksalz einer in Wasser sehr leicht löslichen Disulfosäure in Lösung; wird dann der Rückstand mit 85procentigem Alkohol in der Siedehitze behandelt, so löst sich das Kalksalz einer Säure, die, aus dem entsprechenden Natronsalz durch Salzsäure ausgeschieden, in Nädelchen ausfällt. Wenn man nun das schliefslich ungelöst zurückbleibende Kalksalz in das Natronsalz überführt und die Lösung des letzteren mit Salzsäure ansäuert, so fällt die bisher unbekannte *α-Naphtylamindisulfosäure* als weifses Pulver aus. Da nach dem angegebenen üblichen Sulfurirungsverfahren diese neue Säure nur in untergeordneter Menge entsteht, so haben Sie auch ein Sulfurirungsverfahren ermittelt, nach welchem diese Disulfosäure zu ungefähr 70 Proc. des Gemenges sich bildet. Das Verfahren besteht in der allmählichen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphtionsäure, bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur und unter Anwendung von $1^1/_2$ mal so viel in Schwefelsäure gelöstem Anhydrid, als der theoretisch zur Sulfurirung nöthigen Menge entspricht.

Die Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer und Comp. in Elberfeld [1]), haben gefunden, dafs die *Benzidinmonosulfosäure* [2]), welche mit Säuren in Wasser lösliche Salze bildet, nebst Ihrer *Benzidindisulfosäure* [3]) ohne Bildung von Sulfonen leicht entstehen, wenn man das saure, schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf 220° erhitzt. In gleicher Weise erhält man aus o-Tolidin, resp. dessen saurem Sulfate ein Gemenge von *o-Tolidinmono-* und *-disulfosäure.* Die o-Tolidinmonosulfosäure ist in schwach essigsaurer Flüssigkeit unlöslich und kann durch diese Eigenschaft von der leicht löslichen Disulfosäure getrennt werden.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 873 (Patent). — [2]) JB. f. 1887, 2579. — [3]) JB. f. 1884, 1880; f. 1885, 1610.

Nach Angaben derselben Farbenfabriken[1]) kann man aus *o-Tolidin* auf dem gleichen Wege das *o-Tolidinsulfon* oder dessen *Mono-* und *Disulfosäure* erhalten, analog wie man aus Benzidin die entsprechenden Verbindungen gewinnt[2]). Trägt man o-Tolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° das Sulfon, welches beim Erhitzen mit überflüssiger, rauchender Säure auf Temperaturen von 100 bis 170° in Tolidinsulfonmono- resp. -disulfosäure übergeführt wird; letztere Säuren unterscheiden sich dadurch von einander, daſs die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies bei der Disulfosäure nicht der Fall ist. Beide Säuren sind in neutralem, kaltem Wasser schwer löslich; die Monosulfosäure löst sich jedoch auch nicht in kochendem Wasser, während die Disulfosäure hierbei in Lösung geht, beim Abkühlen aber wieder abgeschieden wird. Beide Säuren geben, mit salpetriger Säure behandelt, in Wasser schwer lösliche Tetraazoverbindungen.

L. Cassella und Comp.[3]) lieſsen sich ein Verfahren zur Darstellung der *Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen* und Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden *Basen* patentiren. Danach vereinigen sich in sehr concentrirter Lösung Diazobenzol und Diazotoluol mit p-Phenolsulfosäuren zu sehr gut krystallisirenden, neuen *Oxyazokörpern*, die Farbstoffe sind und in welchen die Azogruppe zur Hydroxylgruppe in der Orthostellung steht. Durch Einwirkung von Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid auf diese Oxyazokörper werden *Farbstoffe* erhalten, in welchen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkyle, resp. durch Benzyl ersetzt ist; demgemäſs sind diese ätherificirten Farbstoffe auch in alkalischen Flüssigkeiten schwer löslich. Werden diese Aether mit Zinnchlorür (oder Zinkstaub und Natronlauge) reducirt, so lagern sie sich in die entsprechenden Monosulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen um. Zur Darstellung der *Diamidoäthoxydiphenyl-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 874 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1602 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1880. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 814 (Patent).

sulfosäure verfährt man beispielsweise folgendermafsen: 30 kg *benzolazo-p-phenolsulfosaures Natrium* werden in 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst, sowie mit 11 kg Bromäthyl versetzt; nach mehrstündigem Kochen ist die Aetherificirung beendet. 32,8 g des erhaltenen benzolazo-p-phenetolsulfosauren Natriums werden dann in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt, worauf nach kurzer Zeit Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nun wird das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff oder Zink entfernt und die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtige Neutralisation mit Soda oder Natriumacetat ausgefällt. Diese Säure bildet farblose Nadeln, welche sowohl in Säuren wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Diese Monosulfosäuren gehen beim Erhitzen mit Wasser unter Druck quantitativ in die Sulfate der entsprechenden *ätherificirten Oxydiphenylbasen* über: $NH_2-C_6H_4-C_6H_2\equiv(OR, NH_2, SO_3H) + H_2O = [NH_2-C_6H_4-C_6H_3=(OR, NH_2)] . H_2SO_4$. So liefern beispielsweise 30,8 kg der obigen *Aethoxybenzidinmonosulfosäure* beim Erhitzen mit 100 g Wasser während sechs Stunden auf etwa 170° einen Brei weifser Krystalle von *schwefelsaurem Diamidoäthoxydiphenyl*, aus welchem sich mit Soda die freie Base abscheiden läfst. In analoger Weise werden die *homologen Aether* des *Diamidooxydiphenyls* und die *Aether* des *Diamidooxyphenyltolyls* erhalten. Diese Basen, wie ihre Sulfosäuren, sollen zur Gewinnung von Tetraazofarbstoffen verwendet werden. — Nach einem Zusatzpatente Derselben[1]) erhält man auf gleichem Wege aus α-Diazonaphtalin und p-Phenolsulfosäure beispielsweise *naphtalinazophenetolsulfosaures Natrium* und aus diesem die *Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure.* Auch gelingt es, die Benzolazo-p-phenolsulfosäure und die Toluolazo-p-phenolsulfosäure in glatter Weise durch Reduction in die *Diamidooxydiphenylsulfosäure* resp. die *Diamidooxyphenyltolylsulfosäure* und letztere durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in die entsprechenden Basen überzuführen.

Analog der Bildung von *Oxypyrazolen* aus Acetessigester

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 815 (Patent).

und Hydrazinen [1]) stellten nunmehr die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning [2]) in Höchst a. M., *substituirte Oxypyrazole* durch Einwirkung von substituirten Amiden des Acetessigesters auf Hydrazine dar. So bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von Acetessiganilid und Phenylhydrazin auf etwa 150 bis 200° das *Phenylmethyloxypyrazol* nach der Gleichung: $C_2H_3O-CH_2-CO-NH(C_6H_5) + C_6H_5N_2H_3 = CH_3C=(N=NC_6H_5)-CO-CH_2 + C_6H_5NH_2 + H_2O$. In gleicher Art verläuft die Bildung der entsprechenden Naphtyl- resp. Tolylderivate.

Nach einem Patente derselben Farbwerke [3]) gewinnt man beim Zusammenmischen äquivalenter Mengen von Benzoylessigester und Phenylhydrazin, unter freiwilliger Erwärmung der Masse und Ausscheidung von Wasser, das *Diphenylpyrazolon*, $C_{15}H_{12}N_2O$ [4]), welches durch Zusatz von Aether zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Weingeist umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 137°; er löst sich schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Das Diphenylpyrazolon ist zugleich Säure und Base; der saure Charakter ist jedoch sehr schwach ausgeprägt (1 Mol. bedarf zur völligen Lösung 10 Mol. Aetzkali) und werden seine Alkalisalze durch Wasser dissociirt. Das *Diphenylmethylpyrazolon*, welches dem *Antipyrin* [5]) analog constituirt ist, wird aus dem Diphenylpyrazolon durch Erhitzen mit Jodmethyl im Einschlufsrohr auf 100° erhalten; die hell gefärbte Reactionsmasse ist mit schwefliger Säure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls zu kochen, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, das aus Aether in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann. Dieser Körper löst sich schwierig in kochendem Wasser, Ligroïn und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; er verhält sich wie das Antipyrin und kann wie dieses technisch verwerthet werden.

---

[1]) JB. f. 1883, 795; f. 1884, 874. — [2]) Chem. Centr. 1888, 358 (Patent). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 201 (Patent). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 1152, 1194, 1257. — [5]) JB. f. 1885, 1082.

M. Conrad und L. Limpach[1]) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *γ-Oxychinolinderivaten* durch Erhitzen von aromatischen β-Amidocrotonsäureestern oder von β-Amido-β-phenylacrylsäureestern[2]). Danach werden die genannten, aus primären aromatischen Aminen und Acetessigester, oder Benzoylessigester und deren Substitutionsproducten entstehenden Ester durch rasches Erhitzen (bei Phenylamidocrotonsäureester auf 240 bis 250°) unter Abspaltung von Alkohol in lie entsprechenden γ-Oxychinolinderivate nach folgender Gleichung übergeführt: $[(C_6H_5)NH]-R=C=CH-CO_2(C_2H_5) = R$ $-C_9H_6NO + C_2H_5OH$. Bei Zusatz von Condensationsmitteln ann die Reactionstemperatur etwas herabgesetzt werden. Aus em Destillationsrückstand entzieht man durch Wasser oder verünnte Säuren das gebildete γ-Oxychinolinderivat und kann ieses aus der Lösung mit Soda oder Ammoniak gefällt werden.)as aus Phenylamidocrotonsäureester entstehende *γ-Oxychinaldin*, $C_{10}H_9NO$, scheidet sich beim Erkalten der heifsen, wässerigen ,ösung in gut ausgebildeten Krystallen von bitterem Geschmack nd dem Schmelzpunkte 230 bis 231° aus. Ferner wurden darestellt: *o-Methyl-γ-oxychinaldin*, $C_{11}H_{11}NO$, vom Schmelzpunkte 59 bis 261°, aus o-Tolylamidocrotonsäureester; *p-Methyl-γ-oxyhinaldin*, $C_{11}H_{11}NO$, vom Schmelzpunkte 273 bis 274°, aus -Tolylamidocrotonsäureester; *Dimethyl-γ-oxychinaldin*, $C_{12}H_{13}NO$, om Schmelzpunkte 263 bis 265°, aus m-Xylylamidocrotonsäureester; *Trimethyl-γ-oxychinaldin*, $C_{13}H_{15}NO$ (zersetzt sich bei 285° nter theilweiser Sublimation), aus Pseudocumylamidocrotonsäureester; *o-Methoxy-γ-oxychinaldin*, $C_{11}H_{11}NO_2$, vom Schmelzpunkte 66°, aus o-Anisylamidocrotonsäureester; *p-Methoxy-γ-oxychinaldin*, $C_{11}H_{11}NO_2$, unter Zersetzung bei 290° schmelzend, aus p-Anisylmidocrotonsäureester; *α-Naphto-γ-oxychinaldin*, $C_{14}H_{11}NO$, bei 00° noch nicht schmelzend, aus α-Naphtylamidocrotonsäureester; *-Naphto-γ-oxychinaldin*, $C_{14}H_{11}NO$, bei 310° noch nicht schmelzend, us β-Naphtylamidocrotonsäureester; *α-Phenyl-γ-oxychinolin*,

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 154 (Patent); Chem. Centr. 1888, 359 (Patent). — Vgl. JB. f. 1887, 2575 f.

$C_{15}H_{11}NO$, vom Schmelzpunkte 254 bis 255°, aus Phenylamido-β-phenylacrylsäureester. Alle diese krystallinischen Körper, welche in Wasser mehr oder weniger leicht lösliche Salze geben, sollen zur Darstellung von Medicamenten und *Farbstoffen* verwendet werden.

Nach einer Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) gelingt die Ueberführung des *p-Oxychinolins* in ein *Tetrahydro-p-oxychinolin*, gleich wie jene des *p-Chinanisols*[2]), mit Zinn und Salzsäure. Das Tetrahydro-p-oxychinolin fällt aus der entzinnten, concentrirten Lösung bei der Neutralisation mit Natriumcarbonat als weifses Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden kann. Dasselbe schmilzt bei 148°, löst sich gleich leicht in Säuren und Alkalien und liefert eine in schönen, weifsen Nadeln krystallisirende, bei 82° schmelzende *Acetylverbindung*. Wird das Tetrahydro-p-oxychinolin in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge von Jodmethyl und Natronhydrat am Rückflufskühler erhitzt, so entsteht *Thallin*[3]).

C. F. Böhringer und Söhne[4]) liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung von *α-Pyridylacrylsäure*[5]) und von *α-Pyridylmilchsäure* patentiren. Danach geben äquivalente Mengen von α-Picolin und Chloral in der Kälte ein krystallisirtes, weifses *Additionsproduct*, welches bei etwa zehnstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein Condensationsproduct, $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$, übergeht, das sich als salzsaures Salz besonders leicht isoliren läfst. Durch Digeriren dieses Condensationsproductes mit starker alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur bildet sich das *Kaliumsalz* der *α-Pyridylacrylsäure*; wird jedoch das Condensationsproduct mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, so entsteht das *Kaliumsalz* der *α-Pyridyl-α-milchsäure*, $C_5H_4NCH_2CH(OH)CO_2H$. Dasselbe wird in das schwer lösliche *Kupfersalz* übergeführt und aus diesem die Säure mittelst Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 320 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1246. — [3]) JB. f. 1885, 1248. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 321 (Patent). — [5]) JB. f. 1887, 832.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning zu Höchst am Main [1]), haben gefunden, dafs der *m-Mononitrobenzaldehyd*, ungleich seinen Isomeren, sehr leicht mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach der Hantzsch'schen Methode [2]) unter Bildung von *m-Mononitrophenylhydrolutidindicarbonsäureäther* nach folgender Gleichung reagirt: $C_6H_4(NO_2)CHO + 2C_2H_3O-CH_2-CO_2(C_2H_5) + NH_3 = C_6H_4(NO_2)-C_5H_2N\equiv(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O$. Dieser Nitroester geht durch Oxydation mit salpetriger Säure in *m-Mononitrophenyllutidindicarbonsäureäther* über, welcher durch Reduction *m-Monoamidophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther* liefert. Letzterer giebt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe und kann auch selbst diazotirt, sowie durch Einwirkung von Phenolen und Aminen oder deren Sulfosäuren in *Farbstoffe* übergeführt werden.

W. Roser [3]) hat ein Verfahren zur Darstellung von *Narceïn* und *Homonarceïn* angegeben. Läfst man danach auf eine wässerige Lösung von Narcotinmethylchlorid (Bromid oder Jodid) Natronlauge einwirken, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Verbindung (wahrscheinlich *Narcotinmethylhydroxyd*), welche beim Stehen, oder schneller beim Erwärmen mit Wasser, in Narceïn übergeht: $C_{22}H_{23}NO_7CH_3(OH) + 3H_2O = C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$. In gleicher Weise kann man aus Narcotinäthylchlorid das *Homonarceïn* gewinnen.

R. Hirsch [4]) fand in der Abfallsäure von der Darstellung von Nitrobenzol und Nitrotoluol *Oxalsäure*. Dieselbe bildet sich aus dem vorhandenen *Mononitrotoluol* bei der Einwirkung der salpetrigen Säure. Für die Darstellung der Nitrokörper liegt es daher nahe, möglichst reine zu nitrirende Substanzen und eine von salpetriger Säure möglichst freie Salpetersäure zu verwenden.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main, nahmen ein Zusatzpatent [5]) zu Ihrem Verfahren zur Darstellung von *Ketonsäureestern* und *Ketoketonen* [6])

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 204 (Patent); Chem. Centr. 1888, 732 (Patent). — [2]) JB. f. 1884, 627 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 871 (Patent). — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1458. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 678 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1224 (Patent). — [6]) JB. f. 1887, 2591.

durch Einwirkung zweier Säureester auf einander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten. Danach gehören zu den Säureestern, deren Säureradicale sich bei Gegenwart von Natriumalkylaten in andere Säureester oder in Ketone einführen lassen, aufser den schon früher genannten, noch die Aether der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen. So entsteht aus Oxaläther, Essigäther und Natriumäthylat der schon von Wislicenus[1]) beschriebene *Oxalessigäther*. In gleicher Weise bildet sich aus Oxaläther, Acetophenon und Natriumäthylat der *Acetophenonoxaläther* (*Benzoylbrenztraubensäureäther*), $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CO-OC_2H_5$, der in farblosen, bei 43° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Alkalien leicht löslich ist und beim Erwärmen mit denselben in die Salze der bei 156 bis 157° schmelzenden *Benzoylbrenztraubensäure* übergeht. Aceton und Oxaläther vereinigen sich in Gegenwart von Natriumäthylat leicht zu dem *Natriumsalz* des *Acetonoxaläthers* oder *Acetylbrenztraubensäureäthers*, $CH_3-CO-CH_2-CO-CO-OC_2H_5$, der, mit Säuren abgeschieden, ein farbloses, im Vacuum unzersetzt destillirbares Oel bildet, welches unter 4 mm Druck bei 132 bis 133° siedet. Die durch Verseifung daraus gewonnene *Acetylbrenztraubensäure* krystallisirt in glänzenden, bei 91 bis 92° schmelzenden Prismen und ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Aus Essigäther, Acetophenon und Natriumäthylat entsteht unter gleichen Umständen *Acetylacetophenon*, welches identisch ist mit dem von E. Fischer auf anderem Wege erhaltenen *Benzoylaceton*[2]). Das *Propionylacetophenon*, $C_2H_5-CO-CH_2CO-C_6H_5$, aus Propionsäureäther und Acetophenon gewonnen, ist ein Oel, welches bei gewöhnlichem Drucke unter geringer, im Vacuum ohne Zersetzung destillirbar ist. Ameisensäureäther, Acetophenon und Natriumäthylat liefern das *Formylacetophenon* (*Benzoylaldehyd*), $C_6H_5-CO-CH_2-COH$; dasselbe wird aus der wässerigen Lösung des zunächst entstehenden Natriumsalzes durch Essigsäure als gelbliches, im Vacuum fast unzersetzt destillirbares Oel abgeschieden. Bei allen diesen Reactionen

---

[1]) JB. f. 1886, 1353. — [2]) JB. f. 1883, 983 f.

ist die Anwendung von alkoholfreiem Natriumalkylat nicht erforderlich; die Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme. Alle gewonnenen Körper sind ausgezeichnete Hypnotica; sie reagiren mit Hydrazinen oder deren Sulfosäuren und führen dann zu Körpern, die für die Farbentechnik wichtig werden sollen. — Nach einem ferneren Zusatzpatente Derselben [1]) kann man auch auf gleichem Wege zum *Acetaldehyd*, CH_3–CO–CH_2–CHO [2]), gelangen, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat, in einem indifferenten Lösungsmittel vertheilt, mit dem in Eis gekühlten Gemisch von Aceton und Ameisensäure-Methyläther versetzt. Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weifsen, hauptsächlich aus der *Natriumverbindung* des Aldehydes bestehenden Masse, die abgesaugt, mit Ligroïn oder Aether gewaschen und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet wird. Aus dieser Verbindung läfst sich der Aldehyd nicht in Freiheit setzen, da schon eine mit Essigsäure versetzte Lösung der Natriumverbindung nach einigem Stehen *Triacetylbenzol* vom Schmelzpunkte 161° liefert.

Nach Angabe der Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer und Comp. in Elberfeld [3]), erhält man ein von p-Nitrophenol freies *o-Nitrophenol*, wenn man die p-Phenolsulfosäure [4]) nitrirt und die gebildete Nitrosulfosäure nach der von Armstrong [5]) und Kelbe [6]) angegebenen Methode durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 150° in o-Nitrophenol umwandelt.

Nach einem Patente der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [7]) gelingt es leicht, das *m-Amidophenol* in Form von harten, weifsen Krystallen von grofser Reinheit durch Behandeln der m-Amidobenzolmonosulfosäure mit schmelzenden Aetzalkalien zu erhalten, welche Krystalle auch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegenüber der Luft zeigen. Hierzu werden 20 kg Aetznatron mit 4 kg Wasser in einem gufseisernen Kessel auf 270° erhitzt

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 915 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 639 (Patent). — [2]) Die Bezeichnung Acetylaldehyd wäre entsprechender. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 493 (Patent). — [4]) JB. f. 1869, 440. — [5]) JB. f. 1883, 544. — [6]) JB. f. 1886, 587 f. — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 875 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 637, 553.



und in die Schmelze 10 kg der scharf getrockneten m-Amidobenzolmonosulfosäure oder dessen Natronsalz eingetragen; die Temperatur der Schmelze wird dann während einer Stunde auf 280 bis 290° erhalten. Die erkaltete Schmelze löst man in Wasser, filtrirt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von harzartigen Substanzen ab, setzt in dem Filtrat das Amidophenol mit Soda oder Natriumdicarbonat in Freiheit und gewinnt es durch Ausschütteln mit Aether. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann es rein erhalten werden und zeigt dann den Schmelzpunkt 121°. Es löst sich leicht in Aether, Aethyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol oder Ligroïn. — In analoger Weise geschieht die Gewinnung von *Dimethyl-* und *Diäthyl-m-amidophenol* aus den alkylirten m-Amidobenzolmonosulfosäuren.

Nach einem Patente von R. Leuckardt[1]) entstehen bei der Einwirkung der Salze der Thiokohlensäure auf Diazokörper *Ester* der *Thiokohlensäure*, welche sich leicht zu *Thiophenolen* verseifen lassen. Bei den Salzen der Xanthogensäure verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen: $C_6H_5N_2Cl + CS=(SM, OC_2H_5) = CS=(SC_6H_5, OC_2H_5) + N_2 + MCl$ und $CS=(SC_6H_5, OC_2H_5) + H_2O = COS + C_2H_5OH + C_6H_5SH$. Beim Erhitzen für sich zerfallen die genannten Ester in *Thiophenetole* und in Kohlenoxysulfid. Beim Behandeln der Diazokörper mit den Salzen der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) entstehen ölige Producte, welche unter Einwirkung von Zinkstaub und Schwefelsäure in Thiophenole und schwefligsaures Salz zerfallen.

Ewer und Pick[2]) haben ein Verfahren zur Darstellung von *geschwefeltem Resorcin*, *Thioresorcin*, angegeben, welches Product als Ersatz des Jodoforms dienen soll. Erwärmt man die Alkaliverbindungen des Resorcins, am besten bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in wässeriger Lösung mit Schwefel (auf 110 Thle. Resorcin 70 Thle. Schwefel), so löst sich letzterer nach kurzer Zeit unter Bildung von Thiosubstitutionsproducten des Resorcins

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 915 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 677 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 77 (Patent).

völlig auf. Durch Ansäuern abgeschieden, kann das Thioresorcin durch abermaliges Lösen mit Natriumcarbonat und Fällen mit einer Säure gereinigt werden. Dasselbe ist ein fester, in Wasser gar nicht, in Alkohol nur schwer löslicher, schwach gelblich gefärbter Körper, der sich schon vor dem Schmelzen unter Verkohlung zersetzt und welcher leicht lösliche, gelb gefärbte Salze bildet.

Ch. Girard[1]) beschrieb die Herstellung und die Eigenschaften des *Saccharins*[2]) und besprach auch dessen Verhalten und Verwendung mit Rücksicht auf die dem Rohr- und Rübenzucker gegebene Concurrenz.

Zur Darstellung von *Salolen*[3]) verwendeten M. von Nencki und F. von Heyden[4]) nunmehr an Stelle des Phosphoroxychlorides auch Phosphortrichlorid, Schwefeloxychlorid, SO_2Cl_2, ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien. Bei Verwendung von Phosphortrichlorid entsteht hierbei das ölige, mit Alkohol leicht entfernbare *Triphenylphosphit*, $P(OC_6H_5)_3$; soll Schwefeloxychlorid verwendet werden, so empfiehlt es sich, Natriumsalicylat und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden. Bei der Reaction können auch mit Vortheil als Lösungsmittel für Salicylsäure oder Phenol Kohlenwasserstoffe (wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl u. s. w.) in Anwendung kommen, die nachher abdestillirt werden. An Stelle der Salicylsäure können in die Reaction auch α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, ferner Resorcincarbonsäure, und anstatt Phenol Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl und Salol eingeführt werden. Die Schmelzpunkte der wichtigsten Salole sind: *Salol* 43°; *α-Naphtylsalicylat* 83°; *β-Naphtylsalicylat* 95°; *Resorcinmonosalicylat* 141°; *Resorcindisalicylat* 111°; *Gaultheriasalol* 86°; *Pyrogallylsalicylat* 41°; *Phenyl-α-oxynaphtoat* 96°; *Phenyl-o-nitrosalicylat* 102°; *Phenyl-p-nitrosalicylat* 152°; *p-Nitrophenylsalicylat* 148°; *Thymylsalicylat*,

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 937. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2098, 2099; f. 1886, 2074, 2075. — [3]) JB. f. 1887, 2594 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 554 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 422 (Patent).

flüssig; *Disalol*, flüssig; *β-Naphtol-α-oxynaphtoat* 138°; *β-Naphtohydrochinonsalicylat* 137°; *Phenylresorcincarbonsäureester* 146°.

Nach einer Angabe [1]) der chemischen Fabrik von Heyden's Nachfolger wird in dieser Fabrik das *Salol* [2]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur auf das Gemisch von Natriumsalicylat und Phenolnatrium hergestellt; es bilden sich Salicylsäurephenoläther (Salol), Natriummetaphosphat und Chlornatrium. — Das *Betol* [3]) wird auf gleiche Weise aus Natriumsalicylat und Naphtolnatrium gewonnen.

V. Gerlach [4]) hat Studien über das *Creolin* ausgeführt. Dasselbe wird angeblich durch Destillation einer eigenartigen Steinkohle gewonnen, löst sich nicht im Wasser, giebt jedoch damit eine Emulsion, die durch Zusatz von Säuren, Alkalien oder Salzen unter Ausscheidung einer theerartigen, nicht mehr emulsionsfähigen Masse wieder aufgehoben wird. Das specifische Gewicht des Creolins beträgt 1,048 bei 15°; es enthält 2,94 Proc. Alkali (NaOH), welches wahrscheinlich dem Creolin in Form von rohem Aetznatron zugefügt wurde. Die 4,08 Proc. betragende Gesammtasche enthält schwefelsaures Natron neben geringeren Mengen von Natriumcarbonat, Chlornatrium und Spuren von Eisen. Es enthält entgegen den Angaben von B. Fischer [5]) 2,85 Proc. Carbolsäure und auch geringe Mengen von Alkohol. Gegenüber Milzbrandsporen verhält sich das Creolin wirksamer, als eine Carbolsäurelösung von gleicher Concentration. In sehr vollkommener Weise und entschieden kräftiger als Carbolsäure wirkt das Creolin als desodorisirendes Mittel.

Nach Untersuchungen von R. Frühling [6]) ist das *Creolin* als ein Gemisch von (vielleicht carbolsäurehaltigen) Theerölen und einer Natronharzseife anzusehen.

E. Beckmann [7]) gab ein Verfahren an zur Ueberführung von *Campher* in *Borneol*, beziehungsweise von *Menthon* in *Menthol*. Danach wird ein, die erstgenannten Substanzen enthaltendes

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1071 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2594 f. — [3]) Daselbst. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 72. — [5]) Nicht in den JB. übergegangen. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 107. — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 321 (Patent).

Pfeffermünzöl in Aether oder einem anderen gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel gelöst, diese Lösung wiederholt mit Natrium und hierauf mit Wasser behandelt. Die Reaction geht beim Campher nach folgenden zwei Gleichungen vor sich: $2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$ und $C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2H_2O = C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{18}O + 2NaOH$.

H. Trommsdorff[1]) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung *jodirter Sulfosäuren* der *Phenole*. Danach wird die Behandlung der verschiedenen Phenolsulfosäuren mit folgenden Jodirungsmitteln vorgeschlagen: Jodsäure und Jod; Jodjodkalium; Chlorjod; Jod oder Jodsalze mit Chlorsäure; eine Lösung, erhalten durch Einleiten von Chlor in das in Wasser suspendirte Jod; eine Lösung, erhalten durch Lösen von Jodkalium in wenig Wasser unter Zusatz von viel Salzsäure und Natriumnitrit; eine Flüssigkeit, erhalten durch Einleiten von Untersalpetersäure in Salzsäure, in welcher sich Jod befindet; eine Lösung von Jod in einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure. Unter Anwendung dieser Jodirungsmittel scheiden sich allmählich die sauren Salze der gebildeten jodirten Phenolsulfosäuren als krystallinische Niederschläge ab. Werden zur Jodirung der Phenolsulfosäuren diese oder deren Salze mit Jod in Gegenwart von Alkalien oder Metalloxyden und Oxydationsmitteln behandelt, so scheidet sich zunächst nach dem Ansäuern der Lösung das *saure Salz* einer *Dijodphenolsulfosäure* ab, während sich durch Eindampfen der Mutterlauge das *saure Salz* einer *Monojodphenolsulfosäure* gewinnen läfst. Dargestellt wurden: *Dijod-o-* und *-p-phenolsulfosäure*, *Monojod-p-phenol-*, *-o-* und *-p-kresol-* sowie *-thymolsulfosäure*. Die freie Dijod-p-phenolsulfosäure oder deren Salze kommen unter dem Namen *Sozojodol* in den Handel.

Wird nach Angabe von Ewer und Pick[2]) die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfurirungsprocesse bei Temperaturen unter 150° unterworfen, so entsteht eine neue *Naphtalindisulfosäure*, welche mit keiner der bisher dargestellten

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 871 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 679 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 916 (Patent).

Säuren identisch ist. Durch Verschmelzen dieser neuen Säure mit 4 bis 5 Thln. Alkali kann man das *α-β-Dioxynaphtalin* gewinnen, das aus Benzol in gezackten Blättchen vom Schmelzpunkt 135,5° krystallisirt und auch in derselben Krystallform sublimirt.

L. Cassella und Comp.[1]) ist es gelungen, bei der von Ebert und Merz[2]) angegebenen Darstellungsweise von *Dioxynaphtalin*, als intermediäres Product eine neue *Naphtolmonosulfosäure F* zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron mit dem vierfachen Gewicht einer 50procentigen Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt. Die Schmelze wird in etwa 1000 Litern Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das *Natriumsalz* der neuen Säure gröſstentheils krystallinisch ab. Die alkoholische Lösung der letzteren fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung; salpetrige Säure führt die neue Säure in eine *Nitrosoverbindung* über, die nach dem Verfahren von Gans und Comp.[3]) einen *grünen Farbstoff* liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die neue Säure in das bei 114° schmelzende *Naphtalindichlorid*. Die mit dieser Säure und Diazoverbindungen erhaltenen Farbstoffe sind echt und durchgängig röther, beziehungsweise blauer als die mit der Schäffer-schen Säure[4]) gewonnenen. — Wendet man nach einem Zusatzpatente Derselben[5]) zur Darstellung der *β-Naphtolmonosulfosäure F* das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfuriren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die genannte Säure neben der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure[4]). Nach dem Erkalten der Schmelze werden die aus Natriumsulfit und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure bestehenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt und letztere, welche hauptsächlich das basische Salz der Naphtolmonosulfosäure F ent-

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 117 (Patent). — [2]) JB. f. 1876, 457. — [3]) JB. f. 1884, 1888. — [4]) JB. f. 1869, 489. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 877 (Patent).

hält, wird angesäuert: sofort oder nach Zusatz von Kochsalz fällt das Natronsalz der neuen Säure aus. Oder die Schmelze wird in 500 Liter Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure vertrieben und die kochende Lösung mit Kochsalz gesättigt; hierbei fällt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig aus der siedenden Flüssigkeit aus, während nach dem Erkalten des Filtrates das Natronsalz der neuen Säure auskrystallisirt.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin nahm ein Patent[1]) auf ein Verfahren zur Darstellung einer neuen *α-Naphtoldisulfosäure*. Wird die durch Sulfurirung des Naphtalins erhaltene rohe Naphtalindisulfosäure nitrirt, so entstehen zwei isomere Nitronaphtalindisulfosäuren, welche bei der Reduction zwei verschiedene Amidonaphtalindisulfosäuren liefern. Diese letzteren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Natronsalze trennen. Die das schwerer lösliche Salz bildende Säure ist die *α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure*, welche unter Ersetzung der Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe die sogenannte Schöllkopf'sche *Naphtoldisulfosäure*[2]) liefert. Die das leichter lösliche Natronsalz bildende *Amidonaphtalindisulfosäure* ist eine neue Säure, die durch Diazotirung und Behandlung mit Wasser in eine neue *α-Naphtoldisulfosäure* übergeht, deren *Natriumsalz* in langen, farblosen Prismen krystallisirt. Während die Schöllkopf'sche Säure mit Salpetersäure das schwer lösliche *Brillantgelb* erzeugt, entstehen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure nur lösliche Oxydationsproducte. Die dritte bisher bekannte *α-Naphtoldisulfosäure*[3]) liefert unter gleichen Umständen ein Gemisch von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure. Die neue Säure giebt mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe, deren Reactionen von denen der isomeren Farbstoffe verschieden sind. Mit den Tetraazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. f. liefert die neue Säure Baumwolle direct oder im Seifenbade färbende *Farbstoffe*[4]).

Nach L. Cassella und Comp.[5]) läfst sich die *β-Naphtol-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 917 (Patent). — [2]) JB. f. 1887, 2582. — [3]) JB. f. 1882, 1018. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 2237. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 767 (Patent).

monosulfosäure F[1]) durch Erhitzen mit 66 procentiger (?) Schwefelsäure auf 120 bis 140° während 12 Stunden, oder durch Behandlung mit ähnlichen Sulfurirungsmitteln, in eine neue *β-Naphtol-δ-disulfosäure* überführen, deren *Natriumsalz* sich in Wasser leicht mit grüner Fluorescenz, in Alkohol schwer auflöst. Mit Diazonaphtalin erzeugt die neue Disulfosäure einen krystallinischen Niederschlag von violetter Farbe; überhaupt vereinigt sie sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Farbstoffe. Das Baryumsalz dieser δ-Säure, $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba . 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in kleinen Prismen und ist in der 185fachen Menge kochenden Wassers löslich[2]).

Ewer und Pick[3]) liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung einer *α-α-Naphtolmonosulfosäure*, von *α-α-Dioxynaphtalin* und dessen *Mono-* und *Disulfosäure* patentiren. Sowohl die α-α-Naphtolmonosulfosäure, als auch das α-α-Dioxynaphtalin werden nach diesem Verfahren durch Schmelzen der Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure[4]) mit Aetznatron gewonnen; das Dioxynaphtalin kann aufserdem auch auf gleichem Wege aus dem Natriumsalz der α-α-Naphtolmonosulfosäure erhalten werden. Die vollständige Bildung des Dioxynaphtalins erkennt man mittelst Tetraazodiphenylchlorid, bei dessen Zugabe ein blauer, unlöslicher Farbstoff entstehen mufs und die überstehende Flüssigkeit nicht violett erscheinen darf. Das Dioxynaphtalin scheidet sich dann beim Ansäuern in dichten, weifsen Flocken ab. Die Monosulfosäure des α-α-Dioxynaphtalins wird erhalten, wenn man 50 kg fein gepulvertes α-α-Dioxynaphtalin mit 100 kg Schwefelsäure von 66° B. allmählich erwärmt, bis eine gezogene Probe mit Tetraazodiphenylchlorid keinen in kohlensaurem Natrium unlöslichen Farbstoff mehr giebt. Zur Darstellung der Disulfosäure des α-α-Dioxynaphtalins werden 50 kg fein gepulvertes α-α-Dioxynaphtalin mit 100 bis 250 kg Schwefelsäure von 66° B. während 10 Stunden auf 100 bis 160° erhitzt. An Stelle der genannten

---

[1]) JB. f. 1887, 2582; dieser JB., S. 2716. — [2]) Vgl. JB. f. 1880, 931. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 118 (Patent); Chem. Centr. 1888, 313 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1881, 864 f.

Schwefelsäure können auch alle übrigen Sulfurirungsmittel, nur bei niedrigerer Temperatur, verwendet werden.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[1]) nahm ein Patent auf die Darstellung einer *Dioxynaphtalinmonosulfosäure*. Danach werden 4 Thle. des Natronsalzes der Naphtalintrisulfosäure[2]) in ein auf etwa 250° erhitztes Gemisch von 10 Thln. Aetznatron mit 1 Thl. Wasser eingetragen und die angegebene Temperatur so lange erhalten, bis das Schäumen aufgehört hat und eine gezogene Probe nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rothbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt. Die Schmelze wird dann mit Säure gekocht und schliefslich mit Alkali neutralisirt. Die Salze dieser neuen Säure sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Explosive Körper; Zündmassen.

Mehreren Berichten über *Neuheiten in der Explosivstoffindustrie und Sprengtechnik* von O. Guttmann[3]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Müller hat sogenannten „*Wetterdynamit*“ aus 10 Thln. 77procentigem Guhrdynamit und 7 Thln. krystallisirter Soda gewonnen. — Lauer hat, zur Vermeidung des ungleichzeitigen Abschiefsens nahe an einander gelegener Bohrlöcher, eine *Reibungszündung* mit einer Abziehschnur vorgeschlagen. — R. v. Walcher-Uysdal hat einen *hydraulischen Kohlensprengapparat*, welcher das Sprengen mit Explosivstoffen ganz entbehrlich macht, verfertigt. — P. Hefs hat neue, sich ganz besonders bewährende *Knallquecksilberzündschnüre* erfunden. — Der von Pietrowicz und Siegert erfundene Sprengstoff „*Silesit*“ besteht aus 60 Thln. chlorsaurem Kali, 10 Thln. fünffach Schwefelantimon und 30 Thln. Zucker. — D. Johnson hat ein *Schiefs-*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 592 (Patent). — [2]) JB. f. 1887, 2583, 2584. — [3]) Dingl. pol. J. **267**, 370, 419, 473; **268**, 516; **270**, 215; Monit. scientif. [4] 2, 1329.

pulver aus *Nitrocellulose* erfunden. Zur Erzeugung von Jagdpulver mischt man 68 Thle. *Dinitrocellulose*, 25 Thle. salpetersauren Baryt, 6 Thle. salpetersaures Kali und 1 Thl. Ultramarin unter Wasserzusatz innig durch, körnt in einer Trommel, trocknet und behandelt 100 Thle. dieser Körner mit einer Lösung von 10 Thln. Campher in 50 Thln. Benzin. Für Militärpulver werden 35 Thle. Dinitrocellulose, 60 Thle. salpetersaurer Baryt und 5 Thle. Holzkohle oder Lampenrufs genommen. — V. D. Majendie veröffentlichte einen Bericht über die geradezu verheerende *Explosion* von *Pikrinsäure*, welche am 22. Juni 1887 in der chemischen Fabrik von Roberts Dale und Comp. in Cornbrook bei Manchester stattgefunden hat. — H. R. v. Vessel hat *Gelatine-Dynamit Nr. 1* und *Rhexit Nr. 1* auf die Verwendbarkeit zum Ersatz des Kieselguhrdynamits geprüft und gefunden, dafs beide Sprengmittel nahezu vollkommen gleiche Wirkung wie der Kieselguhrdynamit ausüben. Die Untersuchung der beiden Sprengmittel ergab:

	Gelatine-Dynamit Nr. 1	Rhexit Nr. 1
Spec. Gewicht	1,60 bis 1,65	1,0 bis 1,1
Nitroglycerin	64,41	61,4
Collodiumwolle	2,37	—
Nitroholzzeug	—	9,1
Natronsalpeter	24,74	—
Kalisalpeter	—	16,6
Holzmehl	7,63	—
Roher Holzmoder	—	12,9
Soda	0,47	—
Farbstoff	0,38	—

Nach Angabe der St. Petersburger Zeitung soll ein neuer *Sprengstoff „Tsilotwor“* aus Trinitro-Holzfaser bestehen und sich bei den Versuchen nicht bewährt haben. — Gürtler hat einen *Apparat* construirt, in welchem zur Darstellung vorzüglicher *Pulverkohle* die Materialien im Kohlensäurestrome verkohlt und gekühlt werden. — W. D. Borland und W. F. Reid haben ein aus 90 Thln. Nitroglycerin und 10 Thln. Korkkohle, mit oder ohne Zusatz von kohlensaurem Natron, Ammoniak oder Wasser, bestehendes *Sprengmittel*, *Carbo-Dynamit* genannt, empfohlen,

das bei der Explosion fast gar keine schädlichen Gase hinterlassen soll und welches eine der Sprenggelatine nahe kommende Wirkung ausübt. — Das von W. Schückher und Comp. aufgefundene *Sprengmittel* „*Meganit*“ soll nachstehende Zusammensetzung haben:

	Nitroglycerin	Nitrocellulose aus Holzstoff	Nitrocellulose aus Steinnüssen	Zumischpulver
Meganit I	60	10	10	20
„ II	38	6	6	50
„ III	7	9	9	75

Das „Zumischpulver“ bei Meganit I. besteht aus Natronsalpeter, bei Meganit II. aus 75 Thln. Natronsalpeter, 24 Thln. Holzmehl und 1 Thl. Soda, bei Meganit III. aus 75 Thln. Natronsalpeter, 24 Thln. Roggenmehl und 1 Thl. Soda. — Ein unter dem Namen „*Oriásit*“ angemeldeter *Sprengstoff* soll nur aus nitrirtem Holzstoff bestehen. — Der *Sprengstoff* „*Bellit*“ von C. Lamm besteht entweder aus etwa 1 Thl. Dinitrobenzol und 1,9 Thln. Ammoniaksalpeter, oder aus 1 Thl. Trinitronaphtalin und 2,57 Thln. Ammoniaksalpeter. — Zur Herstellung des von F. Schöneweg erfundenen *Securit* werden Ammoniaksalpeter und Kalium- oder Ammoniumoxalat in Wasser gelöst, bei 80° getrocknet und dem Gemische 10 Thle. Nitrobenzol oder 20 Thle. Dinitrobenzol zugesetzt. — R. Sjöberg's *Romit*[1]) besteht aus Ammoniaksalpeter, Nitronaphtalin, Paraffin, Kaliumchlorat und Ammoniumcarbonat. — Zur Herstellung des *Roburit*[2]) von C. Roth wird entweder 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. Natronsalpeter und 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure drei Stunden lang erwärmt, das entstandene Nitronaphtalin gewaschen, getrocknet, mit 0,8 Thln. Kaliumchlorat gemischt und der Mischung allmählich unter späterem Erwärmen im Wasserbade 5 Thle. concentrirter Salzsäure zugefügt; oder es werden 5 Thle. Theer in 15 Thle. Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht und 12 Thle. Salzsäure unter Abkühlen eingetragen, gegen das Ende erwärmt und je 1 Thl. der entstandenen plastischen Masse in einem Gemische von 5 Thln. Salpetersäure und

[1]) JB. f. 1885, 2104. — [2]) JB. f. 1887, 2600.

15 Thln. Schwefelsäure nachnitrirt. Die so gewonnenen Chlornitroproducte werden mit Kaliumchlorat, Salpeter und dergleichen gemengt. — R. K. Punsheon erhielt einen *Sprengstoff* durch Mischen von Pikrinsäure, Kaliumchlorat, Holzkohle und Nitroglycerin. — Nach F. A. Abel kann ein *rauchfrei verbrennender Explosivstoff* erhalten werden, wenn man einen Nitrokörper (Nitroglycerin oder Schiefsbaumwolle) mit Ammoniaksalpeter und dann mit Erdöl mischt. — E. Grüne verwendete zur Herstellung von *Sprengstoffen* eine Mischung von Kieselguhr mit Kohle, verkohlter Stärke, Zucker, Leim u. s. w.; ein mit diesem Material bereiteter Dynamit soll sein Nitroglycerin unter Wasser nicht verlieren. — Um bei der Herstellung von *Gelatine-Dynamit* das Erwärmen des Nitroglycerins auf 70° zu vermeiden, soll man nach einem Vorschlage der Deutschen Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg [1]) einen der Menge und Güte der zu verwendenden Nitrocellulose entsprechenden Antheil Pikrinsäure in dem Nitroglycerin auflösen, und sodann unter zeitweiligem Durcharbeiten Collodiumwolle beimischen. — L. Plom und J. d'Andrimont haben sich ein Verfahren und ein Werkzeug zur Herstellung von *Sprenglöchern* patentiren lassen. — D. Moseley und Söhne haben eine sehr compendiöse *Zündmaschine* gebaut. — H. R. v. Vessel berichtete über die vom technisch-administrativen Militair-Comité in Oesterreich angeordneten Versuche zur Prüfung der bisher für Sprengung von *Eisenconstructionen* dienenden Formel $L = 0{,}0063\, bd^2$, und über den Unterschied zwischen den dermaligen feldmäfsigen cylindrischen und den parallelopipedischen Ladungen. — F. Falangola veröffentlichte einen Bericht über eine Anzahl von *Riesenminen*, welche im Kalkstein, an der Eisenbahnlinie Messina-Saponara und im rothen Granit bei Baveno am Langen See in Italien gesprengt wurden. — A. S. Fitch liefs sich einen *Explosivstoff* patentiren, welcher aus 10 Thln. Nitroglycerin und 90 Thln eines Sprengpulvers als Saugstoff besteht; das Sprengpulver wird aus 73 Thln. Natronsalpeter, 12 Thln. Holzkohle, 10 Thln. Schwefel, 5 Thln. Stärke und 18 Thln.

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 334 (Patent).

Wasser hergestellt. — Englischen Quellen zufolge soll man in Hamburg *Pulver* mit *Korkkohle* herstellen, um den Rauch zu vermindern und das Pulver gegen Feuchtigkeit besser zu schützen. — W. T. Chamberlain soll es erreicht haben, *Chlorstickstoff* in Granaten ohne Gefahr zu füllen und diese Geschosse aus Kanonen harmlos abzufeuern. — Hebler's *comprimirtes Pulver* enthält den Salpeter zu $^5/_6$ als Ammoniaksalpeter und zu $^1/_6$ als Kalisalpeter. — Nach einem Berichte von Mallard und Le Chatelier hat die französische Explosivstoff-Commission gefunden, dafs die *Explosivstoffe* erst dann das *Grubengas* zünden, wenn ihre eigene, bei der Explosion entwickelte Wärme 2200° überschreitet. — W. Jičinski schlug eine *Sandpatrone* für Sprengungen in Schlagwettergruben vor. — Guttmann besprach die *elektrischen Erscheinungen* im Verlaufe der *Pulvererzeugung* von *Explosivstoffen.* — Die englischen Explosivstoff-Inspectoren haben ihren Bericht für das Jahr 1887 veröffentlicht. Danach wurden von neuen Sprengstoffen gestattet: Forti's *Explosivstoff*, bestehend aus einer Pulvermischung mit Eisenvitriol; *Amidpulver*, bestehend aus Kalisalpeter, Ammoniaksalpeter und Holzkohle; Borland's *Pulver*, aus Dinitrocellulose bestehend; *Carbodynamit.*

J. M. Levin [1]) liefs sich einen aus 75 Thln. *Dinitrocellulose*, 5 Thln. Nitroglycerin, 6 Thln. Schiffspech oder Erdpech, 2 Thln. Harz, 5 Thln. Schwefel und 7 Thln. Holzmehl oder Dextrin bestehenden *Sprengstoff* patentiren.

Im Moniteur scientifique [2]) wurde die Fabrikation der *Explosivstoffe* in den Fabriken der Nobel's Explosives Company zu Ardeer, Westquarter und Redding Moor beschrieben.

L. Löwe und Comp. [3]) verwendeten nunmehr bei der Herstellung Ihrer *Sprengstoffe* [4]) Zusätze von *Schwefel* und Sprengel'schen *Sprengstoff-Componenten* [5]), d. h. den Nitroproducten des Benzols, Phenols oder Naphtalins, sowie deren Homologen. Mischungen dieser Gemenge mit Sauerstoffträgern, insbesondere

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 380 (Patent). — [2]) Monit. scientif. [4] 2, 1175. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 868 (Patent). — [4]) Nicht in den JB. übergegangen. — [5]) JB. f. 1873, 1031; f. 1874, 1119.

mit Ammoniumnitrat, erleichtern die Explosionsfähigkeit und die schiebende Wirkung bei Gesteinssprengungen.

M. Jeschek und J. Jaresch[1]) erhielten *saure plastische Sprengstoffe* durch Zusatz von Cellulose und Salpetersäure, oder von Nitrocellulose, zu den aus Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Phenolen und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 bis 1,53 bestehenden flüssigen Sprengstoffen[2]).

M. Lamensdorf[3]) empfahl die Verwendung von *Ammoniumurat* (aus Guano) zur Herstellung von *Sprengstoffen*. Ein kräftiges Schiefs- und Sprengpulver soll beispielsweise aus 73 Thln. Kaliumnitrat, 9 Thln. Ammoniumurat, 9 Thln. Schwefel und 9 Thln. Kohle, und ein brisantes Pulver aus 70 Thln. Kaliumchlorat und 30 Thln. Ammoniumurat erhalten werden. Sprengstoffe können ferner gewonnen werden aus 75 Thln. Nitroglycerin, 5 Thln. Ammoniumurat und 20 Thln. Kieselguhr, oder aus 80 Thln. Ammoniumnitrat, 14 Thln. Ammoniumurat und 6 Thln. Dinitrobenzol.

E. Bergmann[4]) hat auf die Verwendung der *Rhodanverbindungen* für *Explosivstoffe* aufmerksam gemacht, welcher nur die grofse Hygroskopicität dieser Verbindungen entgegensteht. Scharf getrocknetes Rhodankalium, Rhodanammonium oder Rhodanbaryum mit Salpeter zusammengerieben oder vorsichtig damit zusammengeschmolzen, verpuffen, wenn angezündet, lebhaft. Am besten verhält sich eine Mischung von getrocknetem *Rhodanbaryum* (5 Thln.) mit Natronsalpeter (6 Thln.); gegen Reibung, Stofs und Schlag ist dieselbe unempfindlich, erhitzt, explodirt sie erst bei etwa 400°. Dagegen explodirt diese Mischung mit grofser Heftigkeit bei der Berührung mit einem glimmenden oder entflammten Körper oder durch einen glühenden Draht.

C. Catlett und R. C. Price[5]) haben eine *Feuerlöschgranate* beziehungsweise deren Inhalt untersucht. Diese Granate bestand aus einer Flasche, in welcher sich eine Flüssigkeit befand, die wahrscheinlich die Mutterlauge von gewissen Mineralquellen ist;

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 868 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1749; f. 1885, 2102. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 660 (Patent). — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1457. — [5]) Am. Chem. J. 10, 46.

die Flüssigkeit enthielt 9,25 Proc. Chlorcalcium, 1,87 Proc. Chlormagnesium, 2,22 Proc. Chlornatrium und 0,11 Proc. Chlorkalium.

C. E. Munroe [1]) beobachtete eine wellenförmige Wirkung bei der *Explosion* von *nasser Schiefswolle.*

St. Martinec [2]) beobachtete die *freiwillige Explosion* einer Flasche *Amylnitrit* von 100 g Inhalt.

W. Rosenthal [3]) berichtete über das *Photoxylin*, dessen Herstellung ein Geheimnifs der Firma C. Mann in Petersburg ist. Gleich wie Collodiumwolle aussehend und verbrennend, unterscheidet es sich von dieser dadurch, dafs es sich erst in gleichen Theilen Alkohol und Aether auflöst. Leichter löst es sich jedoch in einer Mischung von 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether. Um eine Lösung von der Consistenz des gewöhnlichen Collodiums zu erhalten, mufs man eine fünfprocentige Lösung anfertigen; eine zehnprocentige Lösung ist gerade noch flüssig, concentrirtere erscheinen jedoch gallertig. Die fünfprocentige Lösung erstarrt schneller als Collodium und bildet eine feste, dauerhafte Decke. Er prüfte auch das Verhalten des Photoxylins zu verschiedenen Medicamenten (Jodoform, Pyrogallussäure, Sublimat und Chrysarobin).

Zur Bereitung des *Photoxylins* [4]) verfährt man nach G. M. Behringer [5]) in folgender Art: $3^1/_2$ Thle. Salpetersäure von 43° Bé. werden mit $4^1/_2$ Thln. Schwefelsäure gemischt und nach dem Abkühlen bis auf 32° mit $^2/_3$ Thln. Kaliumnitrat versetzt. Die Holzwolle wird in diese Mischung 12 Stunden eingetaucht und dann gründlich gewaschen.

Berthelot [6]) hat die verschiedenen Arten der *explosiven Zersetzung von Pikrinsäure* und anderen Nitrokörpern studirt. Entgegen der bisherigen Annahme, dafs die Pikrinsäure gleich den Pikraten sich bei Temperaturen zwischen 310 und 320° unter Explosion plötzlich zersetzt, kann man diese Säure beim vorsichtigen Erhitzen zum Schmelzen bringen und die entweichenden

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 36, 48. — [2]) Chem. Centr. 1888, 294 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 982 (Ausz.). — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [5]) Chem. Centr. 1888, 982 (Ausz.). — [6]) Bull. soc. chim. [2] 49, 956.

Dämpfe entzünden, ohne dafs eine Explosion eintritt. Werden jedoch einige Milligramme dieser Säure in eine zur Rothgluth erhitzte Röhre geworfen, so tritt augenblicklich eine Explosion ein. Ist im letzteren Falle die verwendete Menge eine etwas gröfsere, etwa einige Centigramme, so wird durch das Schmelzen der Säure zunächst die getroffene Stelle der Röhre abgekühlt; die entstehenden Dämpfe explodiren jedoch an den heifsen Rohrwandungen. Mit Zunahme der verwendeten Menge Pikrinsäure nimmt jedoch auch hier die Heftigkeit der Explosion ab. Andere Nitroverbindungen, wie *Mononitrobenzol*, *Dinitrobenzol*, *Mono-*, *Di-* oder *Trinitronaphtalin* verhalten sich, selbst in einer Stickstoffatmosphäre, ähnlich.

M. Georgi[1]) untersuchte die *Sprenggase* verschiedener in Bleicylindern unter Wasser zur Explosion gebrachter *Sprengstoffe* und erhielt nachstehende Resultate:

Sprengstoff	Zündhutstärke	Gehalt des Gases an				
		CO_2	CO	O	H	N
Guhrdynamit von Freiberg	zweifach	27,8	19,4	0,3	3,3	49,2
" " "	dreifach	38,9	3,2	0,2	2,6	55,1
" " "	vierfach	29,5	14,3	0,8	4,7	50,7
Gelatinedynamit von Hamburg	einfach	35,8	14,0	—	3,9	46,3
" " "	zweifach	34,5	13,7	—	3,1	48,7
" " "	dreifach	33,8	11,1	—	2,0	53,1
" " "	vierfach	38,8	11,9	—	3,3	46,0
Kornpulver von Forchheim	—	21,2	28,6	2,1	1,3	46,8
" " "	—	21,4	28,3	2,0	1,5	46,8

Br. Franke[2]) hat eingehende *Untersuchungen* über *Schlagwetter* und *Schwaden* in dem Veteranen- und Hoffnungsschachte des Lugauer Steinkohlenbau-Vereins ausgeführt. Vor Ort an verschiedenen (nach Falb auch kritischen) Tagen entnommene Gasproben enthielten nach Abzug der beigemengten Luft ungefähr 78 Proc. Stickstoff, 14 Proc. Grubengas und 8 Proc. Kohlensäure. Bei Gruben, in welchen Schlagwetter auftreten, ist es angezeigt, nicht eine blasende, sondern eine saugende Ventilation einzurichten. Schlagwetter, d. h. eine Ansammlung methanreicher

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 151 (Ausz.). — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 91, 113.

Gase, finden sich hauptsächlich in steigenden Strecken, während Schwaden meist in fallenden Strecken auftreten, welche Erscheinung ihren Grund in dem verschiedenen specifischen Gewicht der Bestandtheile des der Kohle entströmenden Gasgemisches findet. Dem Vertrauensschachte entnommene Schwadenproben enthielten durchschnittlich 14,0 Vol.-Proc. Kohlensäure und 86,0 Vol.-Proc. Stickstoff. In Bezug auf die Sicherheitslampen ist stets darauf zu achten, dafs die Drahtnetze rost- und kohlenstaubfrei seien oder dafs dieselben aus einem widerstandsfähigeren Metall erzeugt werden (Nickel oder eine Legirung). Er besprach ferner die Kohlenstaubfrage [1]), gab das Verfahren zur Untersuchung der Abgrenzung von Wettern mit der Sicherheitslampe an und beschrieb einen einfachen *Apparat*, mittelst welchen man rasch *Grubengasanalysen* ausführen kann. — C. Winkler [2]) unterzog die Arbeit von Franke einer kritischen Besprechung.

Thonwaaren; Glas.

A. Frank [3]) hat *Gläser mit hohem Thonerdegehalt* untersucht, welche bei nachweislich langem Gebrauch sich als vollkommen haltbar und widerstandsfähig erwiesen haben. Dieselben enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	60,40	56,71	57,34	57,37	56,66
Al_2O_3	8,12	9,73	10,53	10,60	10,25
Fe_2O_3	1,20	1,38	1,30	2,25	1,25
MnO	Spur	Spur	Spur	Spur	7,55
CaO	23,48	24,32	24,37	23,87	13,94
MgO	1,10	0,54	1,52	0,43	Spur
NaO (als Rest)	5,70	7,32	4,94	5,43	10,35

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 2106. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 254. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 710 (Ausz.).

Bei Benutzung von Porphyr zur Herstellung von Flaschengläsern in einem nicht sehr heifs gehenden Wannenofen wurden zwei Glasschichten erhalten, von denen die untere (I.) ein vollkommen blank geschmolzenes Glas, die darauf schwimmende (II.) eine undurchsichtige, lavaartige Masse war. Die Analysen ergaben:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Alkalien (Rest)
I. . . .	63,28	1,16	2,46	5,24	14,86	1,18	11,82
II. . . .	61,85	5,07	3,02	4,40	14,53	0,78	10,85

F. Mylius[1]) bestimmte die Angreifbarkeit verschiedener *Glassorten* durch *Wasser*, indem Er die gepulverten Gläser mit bestimmten Mengen von Wasser unter Ausschlufs der atmospärischen Kohlensäure im Wasserbade erhitzte und nach dem Filtriren die Flüssigkeiten auf ihre gelösten Bestandtheile prüfte. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich annähernd durch folgende (noch der Correctur bedürftige) Zahlen ausdrücken:

1. Kaliwasserglas	291
2. Natronwasserglas	196
3. Gelbes alkalireiches Glas .	34
4. Thüringer Glas	19
5. Desgl. von Tittel u. Comp.	8
6. Fensterglas	8
7. Bleiglas Nr. 249 aus Jena .	6
8. Böhm. Glas von Kavalier .	2,4
9. Bleikrystallglas a. Ehrenfeld	1,4
10. Thermometerglas 16 III aus Jena	1,0
11. Zinkglas 362 aus Jena . .	0,8
12. Bleiglas 434 aus Jena . .	0,6
13. Bleiglas 483 aus Jena . .	0,2
14. Schwerstes Bleisilicat aus Jena	—

H. Schwarz[2]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über die Herstellung *venetianischer Mosaiken* und *Glas*studien, auf welchen hier indefs nur verwiesen werden kann.

Nach E. v. Aubel[3]) kann man einen vollkommen zusammenhängenden *Platinspiegel* erhalten, wenn man in einem Krystallisationsgefäfs ein Gemenge von Platinchloridlösung mit wenig Glycerin am Sandbade zur Trockne eindampft und schliefslich mit Alkohol wäscht. Die dünne Platinschicht ist völlig durchsichtig und das durchgelassene Licht besitzt eine dunkelblaugraue Farbe. Gute Platinspiegel kann man auch auf elektrolytischem Wege erhalten; doch sind die Spiegel, sowie die auf

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1313 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. **267**, 223, 279, 325. — [3]) Daselbst, S. 239 (Ausz.).

gleiche Weise hergestellten *Spiegel* aus *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* undurchsichtig. Zum Schlusse wies Er auf eine Drehung der Polarisationsebene in *Eisenspiegeln* hin, deren Richtung mit der Richtung des Stromes wechselt.

H. Stein[1]) untersuchte das schön *rothe Email* (*Kagaroth*, von den Japanern *Beni* genannt) des in der japanischen Provinz Kaga oder Kashiu verfertigten *Kagaporcellans*, sowie jenes von Arita, Provinz Hizen. Zur Herstellung desselben werden 10 bis 15 Thle. rothes Eisenoxyd mit 90 bis 85 Thln. fein gemahlenem Flufs auf das Feinste durch mehrtägiges Mahlen vereinigt. Der Flufs wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 574 Thln. Mennige, 334 Thln. Qarz und 92 Thln. calcinirter Soda. Die Untersuchung des Emails ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	K_2O	Na_2O	Glühverlust
28,01	1,91	10,56	46,12	4,27	1,97	7,38

Ch. Lauth[2]) hat eine *blauschwarze Emaille* für Scharffeuer und deren Befestigung auf hartem Porcellan angegeben. Das zur Erzeugung der Farbe dienende Gemenge besteht aus 100 Thln. Kobaltoxyd, 88 Thln. Mangansuperoxyd und 44 Thln. Eisenoxyd und werden davon entweder 25 Thle. mit 75 Thln. Hartporcellanglasur vermischt, oder man mengt es mit der „*Ecaille*" genannten Emaille. Reserven unter diese Emaille erhält man durch vorheriges Auftragen einer Mischung von Blanc d'Espagne, Gummi arabicum und etwas Violet de Paris. Ebenso kann man weifse Zeichnungen in der Emaille durch Radiren oder durch Mischen des Lackes mit Nelkenöl erhalten.

Nach Ch. Lauth und G. Dutailly[3]) bezeichnet man mit „*écaille*" eine röthliche *Hartporcellanglasur*, welche mit der Zeit rissig wird. Man erhält eine solche, wie aus den Versuchen hervorgeht, wenn man ein Gemenge von 37,69 Thln. Sand, 35,38 Thln. Kaolin, 21,54 Thln. Mangandioxyd und 5,39 Thln. Colcothar bei hoher Temperatur, fast bis zum Schmelzen, frittet,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 523 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 2, 513; Bull. soc. chim. 49, 425. — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 515; Bull. soc. chim. 49, 429.

abkühlen läfst, nochmals calcinirt und nach dem abermaligen Abkühlen fein pulverisirt. Das mit einer solchen Glasur versehene Porcellan soll bei hoher Temperatur in neutraler Atmosphäre gebrannt und hierauf rasch abgekühlt werden. — Dieselben [1]) beschrieben ausführlich die ältere und neuere Fabrikationsweise des *Weich-* oder *Sèvresporcellans*, die Versuche, die fabrikmäfsige Herstellung einer *blauen Deckfarbe unter der Porcellanglasur* zu bewerkstelligen [2]), die *Erzeugung rother Kupferemaillefarben*, sowie *geflammter* und *blafsgrüner Farben* auf Porcellan und das *Porcellan* mit *rissiger Glasur* (*Porcelaine craquelés*). Diese letzteren Arbeiten gestatten keinen Auszug. — Dieselben [3]) haben endlich an einer grofsen Reihe von *Porcellanglasuren* die Eigenschaften, insbesondere die Schmelzbarkeit, studirt, um dem Keramiker die leichte und rasche Auffindung richtiger Glasuren zu erleichtern. Die grofse, keinen Auszug gestattende Abhandlung wurde in zwei Capitel abgetheilt, von welchen das erste die ungefärbten, das zweite die gefärbten Glasuren behandelt. Es mag daraus nur hervorgehoben werden, dafs, innerhalb der einzelnen Gruppen der Alkalien und alkalischen Erden, die Silicate der Basen mit höchstem Molekulargewicht am leichtesten schmelzbar sind und dafs diese Gesetzmäfsigkeit auch für die Silicate der schweren Metalle Geltung zu haben scheint. Calciumfluorid und Borate sind für Glasuren geeignet, Kryolith und Phosphate jedoch nicht.

Gehring [4]) empfahl, den *Schmelzfarben* für *Glas*, *Porcellan*, *Steingut* u. s. w. fein zertheiltes *Aluminium* in aufgeschwemmtem Zustande ohne weitere Anwendung eines öligen Malmittels beizumischen, wodurch die Farben eine Art Lüster von recht schönem Effect gewinnen.

Aus einem Berichte in Dingler's Journal [5]) über *Neuerungen in der Thonwaarenindustrie*, welcher hauptsächlich die Beschreibung neuer Oefen und Apparate enthält, konnte nur Nach-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 518, 528, 535, 1017; Bull. soc. chim. [2] 49, 433, 584, 596, 948. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1757. — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 1022; Bull. soc. chim. [2] 50, 221. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1072 (Ausz.). — [5]) Dingl. pol. J. 270, 289.

stehendes entnommen werden: M. Schauenburg verfuhr zur Herstellung einer *künstlichen Steinmasse* in folgender Weise: Harz wird in Alkohol gelöst und diese Lösung mit irgend einem in Alkohol löslichen Farbstoffe von solcher Färbung und in solcher Menge, als der Probe der herzustellenden Steinmasse entspricht und die vollkommene Lösung gestattet, versetzt. 5 bis 8 Gew.-Thle. dieser Lösung vermischt man mit 20 Gew.-Thln. gebranntem Gyps oder Tripolith und 10 Gew.-Thln. Wasser, so dafs ein breiartiger Teig entsteht. Nach dem Eingiefsen in Formen, oder dem freien Formen, werden die Stücke getrocknet. — Zur Herstellung eines pulverförmigen, bituminösen *Strafsenbaumateriales* für Stampfarbeit wird nach Angabe der Deutschen Asphalt-Actiengesellschaft der Limmer und Vorwohler Grubenfelder in Hannover trockener, pulverförmiger Kalk oder Asphaltstein (mit oder ohne Zusatz von Harzseife) unter Erwärmen durch Hinzufügen von Kalkmilch zu einem alkalischen Steinschlamme verarbeitet, aus letzterem eine emulsionsartige Verbindung mit heifsflüssigem Bitumen gewonnen und die erkaltete und getrocknete Masse zerpulvert. — G. Lilienthal verwendete zur Herstellung einer *plastischen*, für Ornamente, Bijouteriewaaren, Spielsteine, Baukästen u. s. w. bestimmten *Masse* Aetzstrontian in Verbindung mit Caseïn und gepulvertem Marmor oder Kalksteinen und einem entsprechenden Farbstoffe. — P. Jochum hat zur Gewinnung von sogenannten *Eisensteinziegeln* vorgeschlagen, die Thone mit einer Lösung von Eisenvitriol, in welcher reiche Eisenerze in feinster Suspension sich befinden, anzufeuchten. — Zur Herstellung *säurebeständiger Behälter* soll man nach A. Grothe 18 kg Theerpech, 10,5 kg Steinkohlentheer und 10 kg Lehmstaub zusammenschmelzen und die erhaltene Masse mit einer Mischung von 0,625 kg Steinsalz, 0,25 kg Salmiak, 0,4 kg Antimonpulver und 3 kg Spiritus kochen. — *Feuerfeste Steine* erhält man nach J. Davenport aus einer Mischung von 80 Thln. Kieselerde, 10 Thln. Baryumsulfat und 10 Thln. Thonerde. — G. W. Reye und Söhne haben aus *Infusorienerde* ein *festes Material* gewonnen. Danach werden gröfsere Stücke aus den Kieselguhrflötzen an der Luft getrocknet und dann leicht angefeuert; sie

fangen bald an zu glimmen und glimmen dann von selbst weiter, bis sie ganz calcinirt sind. Diese festen, aber porösen, als säurebeständiges Filtermaterial verwendbaren Stücke können dann mit Lacken, Wachs, Gummi, Harzen u. dergl. getränkt werden. — Zur raschen Umwandlung von *rasch bindendem Cement* in *langsam bindenden* soll man nach C. Heintzel dem Cemente 0,5 bis 2 Proc. hygroskopischer Salze, insbesondere Chlorcalcium oder Chlormagnesium, beimengen.

L. Petrik[1]) hat *ungarische Porcellanerden* auf ihre Verwerthung zur Herstellung guter Porcellanwaaren untersucht und hat gefunden, dafs folgende Mischungen gutes Porcellan liefern:

I.		II.		
Zettlitzer Kaolin	43,6	Kovászóer Erde	45,0	
Knochenasche	44,0	Knochenasche	44,0	
Feldspath	8,3	Feldspath	8,3	für Cornstone
Kaolin	5,5	Kovászóer Erde	5,7	für Cornstone
Quarz	7,4	Quarz	5,4	für Cornstone

Auch eine Mischung von 45,0 Thln. Kovászóer Erde, 44,0 Thln. Knochenasche, 8,3 Thln. Feldspath und 11,1 Thln. Quarz giebt noch ein gutes Resultat. Eine gute *Glasur*, ohne Haarrisse, für obige Thone ist folgende: 26,0 Thle. Zettlitzer Kaolin, 35,2 Thle. Quarz, 35,0 Thle. Minium und 8 Thle. entwässerter Borax; 200 Thle. dieser Fritte werden vermahlen mit 55,0 Thln. Feldspath, 10,8 Thln. Quarz und 35,0 Thln. Minium.

H. Seger[2]) bewies entgegen den von F.[3]) ausgesprochenen Ansichten, dafs die gelbe *Färbung* des *Porcellans* durch Eisenoxyd, die blaugrüne durch Eisenoxydul und die seltene graue Färbung durch ein Gemisch beider Oxydationsstufen des Eisens hervorgerufen wird. Eine Gelbfärbung durch Reduction von Sulfaten tritt nur bei basenreichen Gläsern, nie bei sehr sauren Silicaten ein, zu denen das Porcellan gehört. Das keineswegs sehr beständige Eisenoxydoxydul verwandelt sich bei Gegenwart von Kieselsäure, je nachdem es unter reducirenden oder oxydirenden

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 446 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1888, 531 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 346 (Ausz.).

Einflüssen steht, in Oxydul oder Oxyd. Wie die Herstellung farbiger Glasuren (durch Uranoxyd, Kupferoxyd und chromsaures Zinnoxyd) beweist, ist man sehr wohl im Stande, eine oxydirende Flamme zu erzeugen. — Knapp[1]) dagegen behauptete, die Gelbfärbung des *Porcellans* rühre von der Bildung von Schwefelmetallen her, worauf Seger[2]) erwiderte, dafs diese Färbung immer dann eintrete, wenn vor dem Verdichten des Scherbens eine oxydirende Flamme einwirkt, was Knapp[3]) nicht anerkennen konnte.

M. F. L. Ehrlich und C. T. Storck[4]) haben ein Verfahren zur Herstellung von druckfähigem *Glanzgold*, *Glanzsilber* und *Glanzplatin* aufgefunden. Danach wird aus den gleichen im Handel vorkommenden Präparaten mit Aether die Schwefelmetall-Schwefelharzverbindung ausgefällt, letztere nach dem Trocknen in Nitrobenzol oder ähnlichen Lösungsmitteln gelöst und mit Schwefelbalsam auf die erforderliche Consistenz gebracht.

H. Seger[5]) hielt auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Fabrikanten feuerfester Producte einen Vortrag über die *pyrometrische Untersuchung feuerfester Rohstoffe* und *Producte*, in welchem Er hauptsächlich die Mittel zur Messung der Temperaturen in den Oefen der Thonwaarenindustrie[6]) besprach. — E. Cramer[7]) hat ebenfalls zur *Feuerfestigkeitsbestimmung* der *Thone* Thongemische von bestimmtem Schmelzpunkt hergestellt und H. Hecht[8]) mischte zum gleichen Zwecke Grünstädter *Kaolin* mit Sand und Feldspath.

O. Bischof[9]) gab eine empirische Berechnungsscala für die *Feuerfestigkeit* der *Thone* an.

E. Hartig[10]) gab eine Classification der verschiedenen in der *Mörtel*technik gebräuchlichen Materialien an. Er unterscheidet folgende vier Classen: 1. Mörtelbindematerialien, welche durch Wasser genügend pulverisirt werden, aber a) nur an der Luft

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 617 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 811 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 875 (Ausz.). — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 878 (Patent). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 443 (Ausz.). — [6]) Vgl. JB. f. 1886, 2088. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 523 (Ausz.). — [8]) Daselbst. — [9]) Chem. Centr. 1888, 432. — [10]) Daselbst, S. 157 (Ausz.).

dauernden Bestand zeigen (*Luftkalk*) oder b) auch in Wasser dauernden Bestand zeigen (*Wasserkalk*, *hydraulischer Kalk*): 2. Mörtelbindematerialien, welche eine Pulverisirung durch mechanische Mittel erfordern und a) nur an der Luft dauernden Bestand zeigen (*Gyps*) oder b) auch in Wasser dauernden Bestand zeigen (z. B. *Portlandcement*); Portlandcement ist ein hydraulischer Cement, bei welchem das zur Aufschliefsung der verwendeten thon- und kalkhaltigen Materialien erforderliche Brennen bis zur Sinterung fortgesetzt ist, wogegen alle nicht bis zur Sintergrenze der Rohstoffe gebrannten Cemente bis auf Weiteres durch die Bezeichnung *Romancement* (römischer Cement) getroffen würden.

J. Spiller[1]) hat einen *alten Mörtel* von dem „Roman Wall“ in London untersucht und in 100 Thln. desselben gefunden:

Sand und Steine	46,48	Magnesia	0,76
Kieselsäure (in Säuren löslich)	0,52	Kohlendioxyd	13,03
Kieselsäure (in Alkalien löslich)	10,44	Schwefelsäure (SO_3)	0,37
Thonerde	3,00	Chlornatrium	Spur
Eisenoxyd	0,48	Wasser und Verlust	4,90
Kalk	20,02		

Hierzu machten A. Irving[2]) und R. Williams[3]) verschiedene Bemerkungen.

W. Fahrion[4]) hat den *Mörtel* aus einem Bauwerke, welches dem dritten Jahrhundert n. Chr. entstammt, untersucht und folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Feuchtigkeit	0,97	1,32	2,41	1,55
Chemisch gebundenes Wasser	3,05	2,76	2,90	3,33
Sand (in Salzsäure unlöslich)	73,62	77,02	64,17	76,71
Kohlensauren Kalk	12,18	8,41	65,68	5,78
Kohlensaure Magnesia	0,38	0,42	1,24	1,14
Schwefelsauren Kalk	0,07	0,32	0,37	0,37
Kalk, anderweitig gebunden	1,21	0,97	2,27	1,39
Lösliche Kieselsäure	1,11	1,37	2,46	1,08
Thonerde und Eisenoxyd	7,44	7,35	8,33	8,17
Chlor, Alkalien	Spur	Spur	Spur	Spur

1) Chem. News 58, 189. — 2) Daselbst, S. 219 (Corresp.), 243 (Corresp.). — 3) Daselbst, S. 231. — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 675 (Ausz.).

Alte *Mörtelproben* vom Dome zu Halberstadt enthielten nach Böhme[1]):

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	2,71	4,78	2,14	15,34
Kieselsäure, in Salzsäure unlöslich	55,87	31,14	38,92	21,25
„ „ Flufssäure unlöslich	8,70	4,48	4,93	2,72
Kalk	14,99	29,73	27,61	24,59
Magnesia	0,89	0,69	0,66	2,01
Thonerde und Eisenoxyd	4,96	2,70	3,01	2,27
Schwefelsäure	0,61	6,21	0,15	28,79
Kohlensäure	10,93	19,01	21,64	3,07
Alkalien	0,94	1,25	1,01	0,61

J. S. Rigby[2]) besprach die Herstellung von *Cement* unter Mithülfe des bei der Sodafabrikation abfallenden Kalkes nach Seinem Verfahren; dieses letztere unterscheidet sich nur darin von den üblichen Verfahren zur Herstellung von Portland-Cement, dafs der verwendete Kalk durch Waschen vollständig von den anhängenden Alkalien und durch Behandeln mit Kohlensäure von den Schwefelverbindungen befreit wird.

C. Spackmann[3]) beschrieb ausführlich die Darstellung und Anwendung von *Cement*, und berührte hierbei besonders die in England und Deutschland herrschenden Verhältnisse.

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

E. A. Schneider[4]) theilte *Analysen* von *Bodenarten* aus dem Territorium von Washington mit und knüpfte daran einige

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 675 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 301; Monit. scientif. [4] 2, 903. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7. 102; Monit. scientif. [4] 2, 1063. — [4]) Sill. Am. J. [3] 36, 236.

Bemerkungen über die Nützlichkeit von Bodenanalysen im Allgemeinen.

J. F. Mac Caleb[1]) untersuchte den *Boden* von neun verschiedenen Stellen aus Virginia auf den Gehalt an *Titansäure* und benutzte hierzu die Methode von Weller[2]). In allen Proben konnte Titansäure (0,33 bis 5,42 Proc. TiO_2) nachgewiesen werden.

M. Fesca[3]) besprach die *Wasserleitung*, *Wassercapacität* und *Durchlüftbarkeit des Bodens*; Er fand bei Versuchen mit japanischen Böden, dafs es sehr wichtig ist, nach A. Mayer's Vorschlage die Wassercapacität auf das Volum und nicht auf das Gewicht zu beziehen. Es zeigte sich auch, dafs die Wassercapacität dem Gehalte der Feinerden an Rohthon nicht proportional, sowie dafs namentlich der Humusgehalt für die Wassercapacität von nicht zu unterschätzendem Werthe ist.

H. Fleck[4]) hat durch Versuche festgestellt, dafs das in den *Bodenschichten* vorhandene *Kohlensäuregas* zunächst in den Vorgängen der Verwesung oder Vermoderung organischer Stoffe seinen Ursprung habe, dafs aber auch die Menge Kohlensäure in keinem Verhältnisse zu der organischen, d. h. verwesbaren Substanz in dem Boden stehe. Dieselbe scheint vielmehr zu den vorhandenen Quantitäten Humussubstanzen und *Calciumcarbonat* in sehr naher Beziehung zu stehen. Dies würde eine Erklärung für die hohen Differenzen im Kohlensäuregehalte der Grundluft auf dem linken und rechten Elbufer in Dresden zulassen.

Frank[5]) hat gefunden, dafs entgegen der Annahme vieler Forscher in *sterilisirtem*, humusreichem *Boden* eine bessere Entwickelung der *Pflanzen* wahrzunehmen ist. Nur diejenigen Pflanzen, welche Mykorhizen ausbilden, entwickeln sich im sterilisirten Humusboden schlechter. Dagegen bleibt die Entwickelung gewisser Pflanzen (Lupinen) in fast humuslosem, sterilisirtem Sandboden gegenüber jenen, in nicht sterilisirtem gewachsenen,

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 36. — [2]) JB. f. 1882, 1292 f. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1122 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1576 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 1623 (Ausz.).

zurück. Selbst Impfungen des sterilisirten Bodens mit nicht sterilisirtem ergaben in letzterem Falle keine besseren Resultate. Durch die Sterilisirung werden nicht nur die Mikroorganismen getödtet, sondern es findet auch eine chemische Veränderung des Bodens statt; sterilisirter Boden giebt viel mehr Substanz an Wasser ab, als nicht sterilisirter.

J. M. van Bemmelen [1]) hat eine gröfsere Untersuchung über die *Absorptionsverbindungen* und das *Absorptionsvermögen der Ackererde* ausgeführt, deren Resultate kurz gefafst die folgenden sind: Die Absorptionsverbindungen bilden sich aus den Componenten nach inconstanten Molekülverhältnissen. Sie müssen von den chemischen Verbindungen getrennt werden, sie können oft in diese letzteren umgebildet werden. Die colloidalen Substanzen bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren, Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Colloids ist von seinem molekularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbirbare Substanzen ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, je nachdem das Colloid mehr Substanz absorbirt hält. Das Verhältnifs zwischen der Concentration des Colloids und der Concentration der Lösung im Gleichgewichtszustande ist eine complicirte (noch unbekannte) Function dieser Concentrationen und der Temperatur. Die absorbirten Substanzen können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden (Substitution); Basen werden dabei äquivalentweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Colloide können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen. Die Ackererde enthält *Colloide*: colloidale Silicate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humussubstanzen, welche sämmtlich die obengenannte Wirkung hervorbringen können. Die Absorptionserscheinungen, die bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten werden, sind hauptsächlich den colloidalen Silicaten zuzuschreiben; ihr Absorptionsvermögen für vollständige Salze ist ein geringes.

[1]) Landw. Vers.-Stat. 35, 69.

P. de Mondesir[1]) hat Untersuchungen über die Rolle der *Absorptionskraft* des *Bodens* bei der Bildung der *natürlichen Soda* ausgeführt, welche bewiesen, dafs die Ansicht von Berthelot über diesen Gegenstand richtig ist, dafs jedoch die diesbezügliche Umsetzung in zwei Phasen verläuft: In der ersten Phase wirkt die Erde auf das Meersalz ein, unter Bildung von Chlorcalcium und Natron, welches von dem Boden absorbirt wird; in der zweiten Phase, welche erst nach der Entfernung des Chlorcalciums (durch den Regen) vor sich gehen kann, wirkt das Calciumdicarbonat und die Kohlensäure auf das Natron ein, unter Bildung von Soda, wobei der Kalk wieder an Stelle des Natrons in den Boden tritt. Wurde bei den Versuchen das Monosalz durch Chlorkalium ersetzt, oder das Calciumdicarbonat durch Calciumsulfat, so konnte die Bildung von Kaliumcarbonat, beziehungsweise von Natriumsulfat nachgewiesen werden.

M. Fesca[2]) führte Versuche über *Bodenabsorption* aus. Er fand nahezu eine Aequivalenz in der Absorption von *Ammoniak* und *Kali* (analoge Salze vorausgesetzt) durch den Boden. Nach der sogenannten Kohlenmethode konnte auch eine vollständige Absorption der *Phosphorsäure* durch den Boden constatirt werden. Da es für Bonitirungszwecke von Wichtigkeit ist, die volle Absorptionsgröfse eines Bodens zu bestimmen, so unternahm Er in Gemeinschaft mit Matsuoka Versuche über die Anwendbarkeit der umständlichen Filtrirmethode zu diesem Zwecke, welche noch zu keinem befriedigenden Abschlusse geführt haben. Fesca hält nunmehr aus verschiedenen Gründen das neutrale phosphorsaure Ammoniak für Absorptionsversuche geeigneter, als das Monocalciumphosphat.

Dubernard[3]) beobachtete beim andauernden Begiefsen von humusreicher Erde mit lufthaltigem Wasser eine Aufnahme von atmosphärischem *Stickstoff* durch den *Boden*.

B. Frank[4]) hat eine ausführliche Arbeit über die Ernährung der Pflanze mit *Stickstoff* und über den *Kreislauf* desselben in

---

[1]) Compt. rend. 106, 459. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1123 (Ausz.). — [3]) Daselbst. S. 1236 (Ausz.). — [4]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 421 bis 553.

der Landwirthschaft veröffentlicht, in welcher Er eine vollständige Darstellung Seiner bisherigen Ergebnisse[1]) über diesen Gegenstand gab. Auf diese sehr ausführliche und das ganze diesbezügliche Gebiet umfassende Abhandlung kann hier nur verwiesen werden.

Berthelot[2]) hat durch weitere Versuche mit bebautem und unbebautem, sowie mit gewaschenem *Boden* bestätigt gefunden, dafs durch die *Drainage* des Bodens mehr Stickstoff abgeführt wird, als durch die Atmosphärilien, speciell durch den Regen dem Boden zugeführt wird.

C. Fränkel[3]) hat Untersuchungen über das Vorkommen von *Mikroorganismen* in *verschiedenen Bodenschichten* ausgeführt. Aus denselben geht hervor, dafs die oberen Schichten eines unbewohnten Bodens (Umgebung von Potsdam) bis zu einer wechselnden, meist zwischen $^3/_4$ und $1^1/_2$ m liegenden Tiefe von Mikroorganismen der verschiedensten Art durchsetzt sind, dafs aber die tieferen Schichten, selbst die dem Grundwasser angehörenden keimarm und sogar keimfrei erscheinen. Bei Boden von verschiedenen bewohnten Plätzen *Berlins* wurde ein aufserordentlicher Reichthum der oberflächlichen Bodenschichten an Keimen niederer Organismen constatirt, die noch in tieferen Schichten, als im unbewohnten Boden, wahrzunehmen waren; bei einer Tiefe von $1^1/_2$ bis 2 m zeigte sich nichtsdestoweniger eine ganz entschiedene Abnahme, die, in grofsen Sprüngen auftretend, schliefslich zum vollständigen Verschwinden der Mikroorganismen führte.

A. Baumann[4]) hat eine sehr interessante Untersuchung über die *Entstehung der Salpetersäure und salpetrigen Säure in der Natur* durch Verdampfung von Wasser, durch alkalische Substanzen und durch den Boden an und für sich veröffentlicht. Aus der umfangreichen Arbeit seien folgende Thatsachen hervorgehoben: Präcipitirtes Calciumcarbonat enthielt in allen untersuchten Präparaten salpetrige Säure und Salpetersäure; stellt

---

[1]) In den JB. nicht übergegangen. — [2]) Bull. soc. chim. 50, 2. — [3]) Biederm. Centr. 17, 677. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 35, 217.

man sich aus ganz reinen Reagentien salpetersäurefreies Calciumcarbonat her, so kann man dasselbe leicht, durch Anfeuchten und Austrocknen im Trockenschrank, wieder in salpetersäurehaltiges verwandeln. Basische Körper, Oxyde, Oxydhydrate und Carbonate verhalten sich ähnlich wie kohlensaures Calcium und in fast allen unorganischen wie organischen, basischen Substanzen lassen sich die Stickstoffsäuren nachweisen; diese Bildung der Säuren kann weder durch einfache Vereinigung von Stickstoff und Wasser, noch durch Oxydation des Luftstickstoffes, noch durch Umwandlung des Ammoniaks der Luft vermittelst der alkalischen Substanzen erklärt werden. Bei der Verbrennung von *Leuchtgas* bilden sich verhältnifsmäfsig reichliche Mengen von Salpetersäure und salpetriger Säure. Es ist aufser Zweifel gestellt, dafs überall, wo sich in alkalischen Substanzen Stickstoffsäuren beim Befeuchten und Austrocknen eingefunden hatten, dieselben aus salpetersäurehaltiger Atmosphäre angezogen worden sind; dies gilt auch für alle anderen Versuche und Beobachtungen, welche für die Theorie der Ammoniumnitritbildung bei der Verdunstung des Wassers (Schoenbein) sprachen. Ammoniak wird durch den Boden an und für sich unter keinen Umständen nitrificirt, sondern nur absorbirt.

P. P. Dehérain[1]) hat Versuche über die Bildung der *Nitrate* im *Ackerboden* ausgeführt. Er fand, dafs im günstigsten Falle eine Tonne Erde in einem Tage 1 g nitrificirten Stickstoff liefert; doch finden stets grofse Verluste an Stickstoff statt. So verlor eine ungedüngte, mit Futtermais bebaute Parcelle innerhalb drei Jahren jährlich 416 kg Stickstoff. Die zur Nitrification günstigste Wassermenge beträgt 10 bis 15 Proc.; gröfsere oder geringere Mengen an Wasser wirken ungünstig. Bei verdunstenden Bodenarten wird zugesetztes *Ammoniumsulfat* nicht nur nicht nitrificirt, sondern es beeinträchtigt sogar die Nitrification des organischen Stickstoffes im Boden. In feuchten Böden tritt jedoch stets eine Nitrification der Ammoniumsalze ein. Der als Ammoniak vorhandene Stickstoff nitrificirt sich besser im Acker-

[1]) Chem. Centr. 1888, 152 (Ausz.), 760 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 679.

boden, als der organische Stickstoff. Er fand ferner, dafs das Verschwinden der Nitrate in Gartenerde, welche in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei 25° aufbewahrt wurde, auf die Lebensthätigkeit von *Schimmelpilzen* zurückzuführen sei. Die stickstoffhaltige Substanz der Maiskuchen wird schneller als jene des Ackerbodens und langsamer als Ammoniumsulfat nitrificirt: die Nitrification des Stalldüngers erfolgt noch schneller als jene des Maiskuchens, doch ebenfalls langsamer als die des Ammoniaks. Die sogenannte „matière noire“ des Stalldüngers wird im trockenen Zustande nicht, im feuchten Zustande jedoch in bemerkenswerther Weise nitrificirt.

H. Plath [1]) hat durch Versuche erwiesen, dafs bei Ausschlufs aller Organismen durch Sterilisiren mittelst Hitze weder der *Boden* als Ganzes, noch einzelne Bestandtheile desselben (auch die Carbonate nicht) die Fähigkeit der *Nitrification* des *Ammoniaks* und seiner *Salze* besitzen. Dies führt wieder zu der Annahme einer nothwendigen Mitwirkung von Organismen bei diesem Processe. — B. Frank [2]) schrieb hierzu einige Bemerkungen. — Auf eine kritische Besprechung der Untersuchungen Plath's [3]) über die Ursachen der *Nitrification* der *Ammoniaksalze* im Erdboden durch B. Frank [4]) hin, hat H. Landolt in Gemeinschaft mit Plath [5]) die Versuche des Letzteren wiederholt, wobei dieselben Resultate erhalten wurden wie früher.

Nach Versuchen von E. Ebermayer [6]) enthalten die *Waldböden* und *Torfmoore* keine oder nahezu keine Nitrate; desgleichen fehlen die Nitrate vollkommen in den *Waldbäumen*, und auch Quellen und Bäche, welche im Waldgebiete entspringen, und die Seen, welche von ihnen gespeist werden (Tegernsee, Königsee, Chiemsee u. s. w.) sind ganz oder fast ganz frei von Nitraten. Es folgt daraus der Schlufs, dafs sowohl im Waldboden als in Torfmooren keine salpeterbildenden Mikroorganismen vorkommen, und die Bedingungen für die *Nitrification* in allen

[1]) Chem. Centr. 1888, 344 (Ausz.); Landw. Jahrbücher 17 (1888), 725. — [2]) Chem. Centr. 1888, 345 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2606. — [4]) Deutsche Landwirthschaftliche Presse, XIV, Nr. 104. — [5]) Daselbst, XV, Nr. 30; Biederm. Centr. 17, 577. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1124 (Ausz.)

jenen Bodenarten äufserst ungünstig sind, welche nur vegetabilischen Humus enthalten; ferner dafs nur die stickstoffreichen, thierischen Stoffe zur Entwickelung und Vermehrung der salpeterbildenden Bacterien geeignet sind. Bäume dagegen, die auf gedüngtem Acker oder Gartenboden wachsen, enthalten Nitrate.

R. W. Emerson Macivor[1]) besprach in einem Aufsatze die *Erschöpfung des jungfräulichen Bodens* in *Australien* in Folge mangelnder Stickstoffzufuhr.

G. Liebscher[2]) schrieb eine Abhandlung über den Verlauf der *Nährstoffaufnahme* und seine Bedeutung für die *Düngerlehre.* In derselben suchte Er den Satz zu beweisen, dafs das Düngerbedürfnifs der Culturpflanzen abhängig ist nicht nur von dem Verhältnisse zwischen dem Stoffgehalte des Bodens und der Ernte, sondern aufserdem von dem zeitlichen Verlaufe der Stoffaufnahme und der quantitativen Ausbildung des Wurzelsystems während derselben.

J. König[3]) hat eine preisgekrönte Arbeit zur Beantwortung der Frage „wie kann der Landwirth den *Stickstoffvorrath* in seiner Wirthschaft erhalten und vermehren“ geschrieben, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

P. Wagner[4]) gab als Mittel, durch welches der Landwirth das *Stickstoff*magazin der atmosphärischen *Luft* sich nutzbar machen kann, an, auf stickstoffarmem Boden ein oder mehrere Jahre hindurch Wicken oder Erbsen im August zu säen und die grüne Pflanzenmasse im Spätherbste in den Boden zu pflügen. Dabei mufs der Boden reichlich mit Wasser, Phosphorsäure, Kali und Kalk versehen werden. — Derselbe[5]) besprach auch die Steigerung der Bodenerträge durch rationelle *Stickstoffdüngung.*

E. Wolff und C. Kreuzhage[6]) haben Vegetationsversuche in Sandcultur über das Verhalten verschiedener Pflanzen gegen die *Zufuhr* von *Salpeterstickstoff* ausgeführt. Sie fanden, dafs die verschiedenen Culturpflanzen gegen eine Zufuhr von Salpeter-

[1]) Chem. News 57, 25. — [2]) Chem. Centr. 1888, 631 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 345 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 151 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 486 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 385 (Ausz.).

stickstoff sich sehr ungleich verhalten und dafs namentlich die Leguminosen in Bezug auf die Aufnahme von Stickstoff eine eigenthümliche Stellung einnehmen. Die Versuchsergebnisse zeigen ohne Ausnahme, dafs eine Halmfrucht, wie der *Hafer*, unter den vorhandenen Verhältnissen nur dann gut gedeiht, wenn dem Boden eine genügende Menge von Stickstoffnahrung beigemengt ist, und letztere von der ersten Entwickelung der Pflanzen an den Wurzeln zur Verfügung steht. Die *Kartoffel* verhält sich der Halmfrucht ähnlich. Der Vergleich der in den Ernten enthaltenen Stickstoffmengen mit den durch Samen und Dünger in den Boden gebrachten lehrte, dafs der Hafer in seiner Gesammternte fast genau ebenso viel Stickstoff enthielt, als zugeführt wurde. Dagegen ist das Wachsthum der *Leguminosen* und der kleeartigen Pflanzen in einem stickstofffreien Boden, ohne directe Zufuhr von Stickstoff, meist ein ebenso normales und üppiges, nicht selten sogar ein noch üppigeres, als unter dem Einflusse der Stickstoffdüngung. *Klee* und Hülsenfrüchte zeigen eine überaus grofse Aufnahme von Stickstoff auch ohne directe Stickstoffzufuhr in den Boden.

M. Fleischer[1]) berichtete über die von T. H. Rimpau ausgeführten und von günstigem Erfolge begleiteten *Düngungsversuche* mit *Chilisalpeter* auf leichtem Höhenboden in Cunrau.

A. Herzfeld[2]) hat den Einflufs starker *Stickstoffdüngung* auf die Qualität der *Zuckerrüben* studirt und ist hierbei zu dem Resultate gelangt, dafs diese Düngung wohl um ein Geringes den Zuckergehalt der Rüben erhöht, dafs jedoch durch die Salpeterdüngung auch der Gehalt der Rüben an Melassebildnern, und zwar in unvergleichlich höherem Mafse, steigt. Demnach ist diese Düngung für Zuckerrüben keineswegs anzuempfehlen.

Nach E. Jensch[3]) findet als Einstreumittel zur Verhütung des *Stickstoffverlustes* im *Dünger* der *schwefligsaure Kalk* der Zinkhütten Verwendung. Derselbe enthält 77 Proc. $CaSO_3$ und 8,5 Proc. $CaSO_4$ und ist ein vorzügliches, Ammoniak bindendes

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1238 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 525. — [2]) Chem. Centr. 1888, 487 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1888, 589 (Ausz.).

Material, welches noch dazu desinficirend wirkt. Praktische Versuche ergaben, dafs der schwefligsaure Kalk im Boden nicht als Gift wirkt.

G. Klien[1]) hat Versuche über den *Werth* des *Stickstoffs* im *Chilisalpeter* und im *Ammoniumsulfat* ausgeführt. In zwei Fällen erwiesen sich diese zwei Düngemittel als gleichwerthig; in einem dritten Falle traten die reichlich mit Ammoniumsulfat gedüngten Parcellen gegen jene mit Chilisalpeter gedüngten auffällig zurück. Im letzteren Falle war der Boden kalk- und humusarmer Lehm.

W. Ivison Macadam[2]) hat zahlreiche *natürliche* und *künstliche Düngemittel* untersucht. Auch führte Er folgende *Analysen* von *Pflanzenaschen* an:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Weizen . .	23,7	9,1	2,8	12,0	0,7	50,0	0,3	1,2	—
Weizenstroh	12,5	0,2	6,7	3,9	1,3	3,1	5,8	65,4	1,1
Roggen . .	13,6	8,1	2,6	7,5	1,5	39,0	0,1	27,3	Spur
Roggenstroh	9,2	0,3	8,5	5,0	1,0	3,1	1,0	67,6	0,6
Hafer . . .	26,2	—	6,0	10,0	0,4	43,8	10,5	2,7	0,3
Haferstroh .	19,1	9,7	8,1	3,8	1,8	2,6	3,3	48,4	3,2
Bohnen . .	33,6	10,6	5,8	8,0	0,6	38,0	1,0	1,2	0,7
Kartoffeln .	55,7	1,9	2,0	5,3	0,5	12,6	13,6	4,2	4,2
Rüben . . .	41,9	5,1	13,6	5,3	1,3	7,6	13,6	7,9	3,6
Heu	18,1	1,3	23,0	6,8	1,7	6,0	2,7	37,8	2,6
Klee	35,5	0,7	32,9	8,4	0,4	8,4	3,3	3,4	7,0

A. Ladureau[3]) hat den *Boden* aus verschiedenen Theilen *Algeriens* untersucht und in demselben im Mittel 0,68 g *Phosphorsäure* als Phosphorsäureanhydrid gerechnet in 1 kg gefunden.

R. A. F. Penrose[4]) schrieb eine längere Abhandlung über

[1]) Chem. Centr. 1888, 590 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 195; Monit. scientif. [4] 2, 765. — [3]) Compt. rend. 107, 1154. — [4]) U. St. Geolog. Surwey 1888, Nr. 46.

die Natur und die Abstammung der *Calciumphosphatlager* (der *mineralischen Phosphate* und des *Guano*). Dieselbe ist hauptsächlichst geologischen Inhaltes und gestattet keinen Auszug.

In den Mineral Resources of the United States [1]) wurde eine *Statistik* der Einfuhr, Gewinnung und Verwerthung von *Phosphaten als Düngemittel* in den *Vereinigten Staaten* von Nordamerika veröffentlicht.

A. Devarda [2]) studirte die chemische Einwirkung des *Superphosphates* auf *Nitrate*, um zu entscheiden, ob hierbei ein Stickstoffverlust eintreten kann oder nicht. Die Versuche ergaben, dafs die darin vorhandene freie Phosphorsäure, Flufssäure, die leicht zersetzbaren, organischen Verbindungen und auch die Eisenoxydulverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Stickstoffverluste herbeiführen; bei höheren Temperaturen treten jedoch erhebliche Verluste an Stickstoff auf, ohne dafs hierbei die Eisenoxydulverbindungen von Einflufs wären. Die Knochenmehlsuperphosphatmischungen erleiden im Allgemeinen gröfsere Salpeterstickstoffverluste, als die anderen Mischungen. In den Superphosphat-Salpetermischungen findet ein Zurückgehen der in Wasser löslichen Phosphorsäure statt.

A. Nantier [3]) studirte den Einflufs der *Superphosphatdüngung* auf die *Zuckerproduction* in den an Phosphorsäure reichen Böden der Gegend von Santerre und Péronne. Aus den Versuchen ging hervor, dafs für diese Böden eine Phosphorsäuredüngung nutzlos sei, dafs jedoch eine Stickstoffdüngung die Erträge vermehrte.

J. Samek [4]) hat *Düngungsversuche* für *Kleegras* ausgeführt, bei welchen verschiedene künstliche Düngemittel, wie Superphosphat, Thomasschlacke, Kalisalze, Gyps und stickstoffhaltige Substanzen in Verwendung kamen. Während Thomasschlacke beim ersten Schnitt von allen Düngemitteln die schlechtesten Resultate lieferte, stand sie beim zweiten Schnitt denselben nicht im Mindesten nach und übertraf beim dritten Schnitt durch den

---

[1]) Mineral Resources of the United States 1887, 580. — [2]) Chem. Centr. 1888, 899 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 683. — [3]) Chem. Centr. 1888, 487 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1239 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 527.

erzielten Futterertrag alle übrigen. Gypsdüngung hatte gar keinen Erfolg und Kalisalze ergaben zwar einen Mehrertrag, doch war diese Düngung zu theuer. Unter den Stickstoffdüngern ergab ein Gemenge von *Blutmehl* und Superphosphat die besten Resultate. Die angewendeten Kunstdünger, mit Ausnahme des Gypses, wirkten auch im folgenden Jahre nach.

F. Stolba[1]) gab folgendes Verfahren zum *Aufschliefsen gebrannter Knochen* mit *Schwefelsäure* an. 1 Thl. fein gemahlener gebrannter Knochen wird mit 1 Thl. Wasser gemischt und allmählich mit 1 Thl. concentrirter englischer Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die Masse stark erhitzt. Nach etwa 20 Minuten werden noch 5 Thle. Wasser zugegeben und läfst man das Ganze unter häufigem Umrühren etwa 40 Minuten nahezu sieden. Die heifse Flüssigkeit wird dann mit 5 Thln. kalten Wassers verdünnt, durchgerührt, durchgeseiht und der ungelöste Theil ausgewaschen.

E. Gatellier[2]) führte vergleichende *Düngungsversuche* mit verschiedenen *Phosphaten* aus. Auf Thonböden wurde Getreide gebaut und als Phosphatdünger Mineralsuperphosphat, Knochensuperphosphat, Kalkpräcipitat, Phosphorit und gemahlene Thomasschlacke verwendet. Läfst man die Versuche mit Kalkpräcipitat unberücksichtigt, so hat sich ergeben, dafs die Superphosphate einen bemerkenswerthen gröfseren Ertrag an Korn und Stroh liefern, als die übrigen Phosphate und dafs auch die Reinerträge bei Anwendung von Superphosphat höher sind.

T. Poggi und P. Maissen[3]) haben vergleichende Düngeversuche mit *Phosphatdüngern* auf kieselsäurehaltigem Kalk-Thonboden ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs für den Anbau von Mais unter sonst gleichen Umständen die Zugabe von Knochenmehl oder mineralischen Phosphaten als Dünger nahezu gleichwerthig ist.

J. Stoklasa[4]) berichtete über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der *Superphosphate*. Die Bildung der freien Phosphorsäure, welche stets in den Knochensuperphosphaten

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 590 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 762 (Ausz.). — [3]) Staz. sperim. agrar. 15, 583 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 1236 (Ausz.).

enthalten ist, geht danach folgender Gleichung gemäfs vor sich:
$2(Ca_3P_2O_8) + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + CaH_4P_2O_8 + 5CaSO_4$.
Da die freie Phosphorsäure ohne Wirkung auf das Calciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$, bleibt, ist die Ansicht des Zurückgehens der Phosphorsäure in Knochensuperphosphaten beim Trocknen hinfällig. Eisen- und aluminiumfreie Knochensuperphosphate zeigten nach längerem Trocknen bei 100 bis 110° nie ein Zurückgehen der Phosphorsäure, wohl aber bildete sich hierbei stets in Wasser lösliches, saures Calciumpyrophosphat. Schliefslich theilte Er noch eine Analyse eines Spodiumsuperphosphates mit.

W. Taylor[1]) untersuchte käuflichen *Phosphatsyrup* und fand in demselben pro Unze 1,88 bis 4,77 Gran phosphorsaures Eisenoxydul, 3,1 bis 8,27 Gran phosphorsauren Kalk und 3,66 bis 6,46 Proc. Phosphorsäure. Das spec. Gewicht schwankte zwischen 1,312 und 1,33.

P. Wagner[2]) sprach sich in einer Abhandlung über den Werth der *Thomasschlacke* als *Dünger* sehr zu Gunsten dieses fein gemahlenen Düngemateriales aus. Vor allem Anderen wirkt die Thomasschlacke günstig auf Moorböden, Moorwiesen, sonstige, nicht zu trocken gelegene Wiesen, auf den aumoorigen Sandboden, auf alle leichtere Sandböden, auf Futterfelder, die Klee- und Luzernefelder.

A. Emmerling[3]) hat *Düngungs*versuche mit *Thomasschlackenmehl* für *Hafer* auf lehmigen Bodenarten ausgeführt, während welcher Versuche die Witterung im Ganzen regenarm war. Die erhaltenen Resultate waren günstige; besonders empfehlenswerth erwies sich eine Mischung von 8 Centnern Thomasphosphatmehl und 3 Centnern Chilisalpeter. Ein wichtiges Ergebnifs der Versuche ist der Hinweis, dafs Thomasphosphat auch unter weniger günstigen, trockenen Witterungsverhältnissen noch zur Wirkung kommt, dafs seine Wirkung also weniger von dem Regen abhängig ist, als die des Superphosphates.

Bretschneider[4]) fand, dafs das *Tricalciumphosphat* viel

1) Pharm. J. Trans. [3] 18, 894. — 2) Chem. Centr. 1888, 1012 (Ausz.). — 3) Daselbst, S. 1237 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 529. — 4) Chem. Centr. 1888, 589 (Ausz.).

leichter in *kohlensäurehaltigem Wasser löslich* sei, als *Thomasschlackenmehl.* Soll die Phosphorsäure des Schlackenmehles wirklich mit Nutzen der Landwirthschaft zugeführt werden, so mufs dieselbe erst in andere chemische Formen umgesetzt werden.

E. Meifsl [1]) theilte die Ergebnisse einiger vergleichender *Düngungsversuche* mit *Thomasschlacke* und *Superphosphat* mit. Danach ist die $2^1/_2$ fache Menge von Phosphorsäure in Form von Thomasschlacke in der Wirkung der einfachen Menge von Phosphorsäure als Superphosphat mindestens gleichwerthig.

E. Heiden [2]) hat vergleichende Düngeversuche ausgeführt, um über den Werth der Phosphorsäure in der *Thomasschlacke* gegenüber der löslichen, und der im stark entleimten Knochenmehl enthaltenen Aufschlufs zu gewinnen. Die Versuche lassen noch keinen sicheren Schlufs für die Thomasschlacke zu.

A. Petermann [3]) hat Versuche mit *Schlacken* von der *Entphosphorung des Eisens* als *Dünger* für Sommerweizen und Sommerhafer ausgeführt; Er fand, dafs diese Schlacken dieselbe düngende Kraft für diese Getreidearten besitzen, wie die Phosphorsäure in den bekannten anderen Phosphaten.

Derselbe [4]) erhielt bei Versuchen über die Anwendung von *Chlorkalium* bei *Zuckerrüben* in starkem (sandig-thonhaltigem) Boden des Versuchsfeldes in Gembloux mit diesem Düngemittel zwar eine geringe Gewichtszunahme der Rübenernte, doch war in den Rüben der Zuckergehalt bedeutend vermindert.

R. Hindorf [5]) berichtete über den *Einflufs* des *Chlormagnesiums* und *Chlorcalciums* auf die *Keimung* und erste Entwickelung einiger der wichtigsten *Culturpflanzen.* Danach üben beide Salze in wässeriger Menge einen günstigen Einflufs auf die Keimung und das Pflanzenwachsthum aus. Gröfsere Mengen derselben sind nur in Folge der gröfseren Zufuhr an Chlor den Pflanzen schädlich.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1577 (Ausz.). — [2]) Biederm. Centr. 17, 798. — [3]) Belg. Akad. Bull. [3] 16, 148 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 761 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 443. — [5]) Chem. Centr. 1888, 638 (Ausz.).

Marguerite-Delacharlonnay[1]) erzielte bei Versuchen über die Wirkung des *Eisenvitriols* als *Dünger* für *Rüben* mit diesem Mittel je nach Umständen eine Erntevermehrung zwischen 5 und 30 Proc.

F. Bracci[2]) hat Versuche über den Düngerwerth des *Eisensulfates*[3]) ausgeführt. Die erhaltenen Resultate fielen zu Gunsten dieses Düngemittels aus.

Nefsler[4]) beschrieb die *Düngung* des *Tabaks*. Danach ist es für die Güte desselben wichtig, tief und nicht zu stark zu düngen. Im hohen Grade schädlich für die Qualität des Tabaks ist jedoch die Anwendung von Abtrittsdünger überhaupt und das Begiefsen der Pflanzen im Sommer mit Jauche.

F. Sestini[5]) theilte die *Analyse* der *Asche* der „*Canapuli*“ (der holzigen Theile des Hanfes) mit. Von der kohlensäurehaltigen Asche waren 40,180 Proc. in Wasser löslich. Die Totalasche enthielt in Procenten:

CO_2	Cl	SO_3	SiO_2	P_2O_5	$K_2O(+Na_2O)$	CaO	MgO	Fe_2O_3
23,621	1,901	0,770	5,391	3,469	26,903	32,502	2,690	1,761

Die Canapuli selbst bestanden aus 10,763 Proc. Wasser, 87,652 Proc. organischer Trockensubstanz und 2,075 Proc. Mineralstoffen (inclusive der Kohlensäure).

N. Passerini[6]) hat *Coaksasche* untersucht, um Aufschlufs darüber zu erhalten, ob dieselbe nicht in der Agricultur verwendbar wäre. Die Asche enthielt:

Kohlenstoff	5,614	Proc.	Natron	0,669	Proc.
Kieselsäure	71,756	„	Phosphorsäureanhydrid	5,700	„
Eisenoxyd	0,312	„	Schwefelsäureanhydrid	0,346	„
Kalk	10,022	„	Kohlendioxyd	1,663	„
Magnesia	3,056	„	Chlor	0,328	„
Kali	0,534	„			

V. T. Magerstein[7]) hat vergleichende Versuche mit *künstlichen Düngemitteln* ausgeführt. Danach ist die *Magnesia* unter

[1]) Chem. Centr. 1888, 1440 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. 15, 38. — [3]) Vgl. die vorige Abhandlung. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1238 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 632 (Ausz.). — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 15, 125 (Ausz.). — [7]) Chem. Centr. 1888, 112 (Ausz.).

die für *Chlorophyllpflanzen* unbedingt nothwendigen Nährmittel zu reihen. Sie tritt immer in jenen Pflanzentheilen auf, in welchen Eiweifsstoffe oder Kohlehydrate für spätere Zeit aufgespeichert werden und ist dort stets von Phosphorsäure begleitet. Culturversuche unter Anwendung von *Magnesiumsulfat* oder schwefelsaurer Kalk-Magnesia ergaben viel gröfsere Erträge, als solche, welche unter Benutzung von Kaliumsulfat als Düngemittel unternommen wurden. Andere Culturversuche mit Gerste, Hafer, Senf, Erbsen und Kartoffeln haben ergeben, dafs die Zuthat von Holzasche die Wirkung der Phosphorsäure des sauren Calciumphosphates nur dann beeinträchtigt, wenn sie mehr als 25 Proc. beträgt; geringere Mengen sind von recht guter Wirkung. Anbauversuche unter Düngung mit Thomasphosphat einerseits und Spodiumsuperphosphat andererseits ergaben, dafs ersteres Düngemittel eine günstigere Wirkung ausübt, als letzteres.

P. Aitken[1]) berichtete über die beobachtete Nachwirkung verschiedener *Düngemittel*. Am meisten wirken Knochensuperphosphat und Blutmehl nach; Chilisalpeter oder ausschliefslicher Kalidünger erschöpfen den Boden am meisten.

Krandauer[2]) hat Versuche über den Einflufs der *Düngung* auf die *Zusammensetzung* der *Gerste* ausgeführt. Dieselben wurden auf kalkhaltigem Lehmboden der Muschelkalkformation mit Chilisalpeter und Guanosuperphosphat ausgeführt und ergaben keine wesentliche Steigerung des Stickstoffgehaltes der Gerste. Der durch die Düngung erzielte Mehrertrag entfiel vorzugsweise auf die producirte Strohmenge; ein Mehrerträgnifs an Körnern konnte nur bei Frankengerste beobachtet werden.

J. Nefsler[3]) hat die im Jahre 1887 von Ihm durchgeführten *Düngeversuche* mit künstlichen Düngern veröffentlicht. Dieselben wurden mit Roggen, Weizen, Kartoffeln, Gras, Reben und Tabak ausgeführt und bei denselben hauptsächlich die Erträgnisse berücksichtigt. Eine richtige Düngung mit Stickstoff kräftigt die Reben und erhöht den Zuckergehalt der *Trauben*.

---

1) Biederm. Centr. 17, 682. — 2) Daselbst, S. 297. — 3) Daselbst, S. 368.

J. Samek[1]) hat *Düngungsversuche für Kleegras* mit künstlichen Düngemitteln und zwar mit gutem Erfolge durchgeführt.

A. Levallois[2]) hat eine vergleichende Untersuchung über den Einfluſs der *chemischen Düngung* auf die Zusammensetzung der *Sojabohnen* ausgeführt. Dieselbe ergab, daſs die Ausbeute an Bohnen wohl durch die chemische Düngung bedeutend wächst, daſs jedoch andererseits die auf ungedüngtem Boden erhaltenen Bohnen reichhaltiger waren. Die Analyse der Bohnen ergab:

	für 100 g trockener Bohnen				
	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Oel	in Alkohol lösliche Substanz
Gedüngte Parcelle	6,16 g	1,25 g	3,03 g	19,06 g	22,20 g
Ungedüngte Parcelle	6,27 „	1,47 „	3,16 „	20,33 „	19,60 „

A. Sintoni[3]) berichtete über *Düngungsversuche* mit stickstoffhaltigem, phosphorsäure- und kali- oder natronhaltigem Dünger für *Getreidebau* unter Berücksichtigung der Erträge.

A. Petermann[4]) besprach die Verwendung des *Torfstreu*- und des *Torfdüngers*; Er hat neun Sorten von frischem Torfdünger untersucht; dieselben enthielten im Mittel 684,7 Prom. Wasser, 254,1 Prom. organische Substanz und 6,2 Prom. Mineralsubstanzen. In der organischen Substanz waren 6,1 Proc. Gesammtstickstoff, sowie in den Mineralsubstanzen 5,7 Proc. Kali und 3,5 Proc. Phosphorsäure enthalten.

C. v. Feilitzen[5]) hat Untersuchungen über die Absorptionsfähigkeit von *schwedischem Torfstreumaterial* für Wasser und über die Zusammensetzung desselben ausgeführt.

W. Regener[6]) erhielt ein Patent auf die Herstellung eines *Fällungsmittels* für die *Kunstdüngerbereitung*. Danach werden Pflanzenfaser (Cellulose, Torf, Mist, Papierabfälle) mit starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, behandelt und dadurch in einen aufgequollenen, gelatinösen Zustand übergeführt. Die Benutzung dieses

[1]) Biederm. Centr. 17, 527; Chem. Centr. 1888, 1239 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 106, 1014. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 15, 356 (Ausz.). — [4]) Biederm. Centr. 17, 450. — [5]) Daselbst, S. 751. — [6]) Chem. Centr. 1888, 360 (Patent).

Fällungsmittels kann stattfinden neben einem vorangehenden oder nachfolgenden Zusatz von Kalk; ebenso kann in dem Fällungsmittel die freie Säure durch Magnesia-, Thonerde-, Eisen- und Manganpräparate neutralisirt werden. Gleichzeitig mit demselben können auch zur Desinfection und Entfernung des Geruches entsprechende Oxydations- und Reductionsmittel in Anwendung kommen.

E. Ramann[1]) berichtete ausführlich über ältere Untersuchungen von v. Post[2]), betreffend die Zusammensetzung von *Schlamm*, *Moor*, *Torf* und *Humus*. Auf diese sehr interessante Abhandlung kann hier nur verwiesen werden.

F. Sestini[3]) hat den sogenannten „*Morchione*", das ist der Bodensatz, der sich aus dem Wasser, welches beim Auspressen der zermalmten Oliven angewandt wird, in dem letzten von einer Reihe von Bassins niederschlägt, und der als *Düngemittel* verwendet wird, untersucht und in demselben nach dem Austrocknen an der Luft gefunden:

	Aus dem vorletzten Reservoir		Aus dem letzten Reservoir	
Wasser	20,100	Proc.	27,820	Proc.
Asche und Erde	20,330	„	7,520	„
Organische Substanz	59,570	„	64,650	„
Fett	0,500	„	1,510	„
Stickstoff	2,010	„	2,180	„
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,166	„	0,170	„
Kali (K_2O)	0,099	„	0,118	„

Die nicht getrockneten, schlammigen Producte enthielten 68,20, beziehungsweise 71,20 Proc. Wasser. Die Untersuchung eines Morchione einer anderen Oelmühle ergab, dafs es vortheilhaft ist, eine gröfsere Anzahl Sedimentärbassins anzulegen. — O. Tobler[4]) machte darauf aufmerksam, dafs es vortheilhafter sei, die *Prefs-*

[1]) Landw. Jahrbücher 17 (1888), 405. — [2]) In den JB. nicht übergegangen; Hampus von Post: Nutideus Koprogena Bildningar: Gyttja, Dy, Torf och Mylla. Kong. svensk. Vetensk. akad. Handling. Nyd F. 4. 1861/62. — [3]) Chem. Centr. 1888, 633 (Ausz.); Staz. sperim. agrar. ital. 14, 383 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 634 (Ausz.).

rückstände der *Olivenölfabrikation* zu verfüttern, als dieselben als Dünger oder Brennmaterial zu verwerthen.

P. P. Dehérain[1]) berichtete über die Fabrikation des *Stalldüngers*[2]). Danach kann man in dem Stalldünger drei Bestandtheile unterscheiden: 1. Kaum angegriffenes Stroh; 2. vegetabilische Ueberreste der Verdauung der Thiere; 3. eine schwarze Substanz, gelöst in den den Dünger durchsetzenden Alkalicarbonaten, welche Substanz sofort beim Neutralisiren oder Ansäuern sich unlöslich abscheidet (Düngersäure)[3]). Wird die alkalische Lösung der schwarzen Substanz zur Trockne verdampft, so bleibt ein theerartiger Rückstand, welcher bis 40 Proc. Asche und 3 bis 3,5 Proc. Stickstoff enthält. Diese schwarze Substanz bildet sich im Dünger: 1. durch Auflösen der *Vasculose*[4]) und der Albuminoïde des Strohes, sowie der stickstoffhaltigen Substanzen der festen thierischen Excremente vermittelst der Alkalicarbonate; 2. durch die Transformation des organischen, ammoniakalischen Stickstoffes, bedingt durch die Lebensthätigkeit der Fermente.

E. Heiden[5]) führte *Stallmistversuche* aus. Danach ist *Superphosphatgyps* ein wirksames Conservirungsmittel für Stallmist, wenn ersterer im Stalle in der Menge von 2 Pfunden für 1000 Pfunde Lebendgewicht gestreut wird. Die resultirende Superphosphatgyps-Streu ist aufserdem auch ein vorzügliches Düngemittel. Versuche über die Veränderungen, welche der Stallmist beim Liegen unter den Thieren innerhalb sechs Wochen erleidet, ergaben, dafs durch den Superphosphatgyps für Thier und Jahr 1649,55 kg wasserhaltiger Mist, 421,55 kg Misttrockensubstanz oder 5,84 kg Stickstoff gewonnen werden. Weitere Versuche ergaben ferner den hohen Werth der phosphorsäurehaltigen Schwefelsäure als Conservirungsmittel für *Jauche*. Er führte auch vergleichende Düngungsversuche auf schwerem Boden und Versuche über den Werth der Phosphorsäure in der *Thomas-*

---

1) Compt. rend. 106, 987. — 2) Vgl. JB. f. 1884, 1763, 1764. — 3) P. Thenard, JB. f. 1857, 631. — 4) Von Frémy, JB. f. 1859, 538. — 5) Chem. Centr. 1888, 633 (Ausz.).

schlacke gegenüber der löslichen und der in präcipitirtem, phosphorsaurem Kalke, der sogenannten citratlöslichen Phosphorsäure, in schweren und mittleren Böden mit Hafer aus; ein sicheres Ergebnifs liefs sich aus diesen Versuchen nicht ableiten. — Derselbe [1]) gab ferner Vorschriften zur Darstellung von *Superphosphatgyps* und *Phosphatgyps* nebst deren Analysen an. Der Phosphatgyps enthält nur Spuren löslicher Phosphorsäure, wirkt daher allein durch den schwefelsauren Kalk, wogegen der Superphosphatgyps und der Doppelsuperphosphatgyps auch durch den Gehalt an löslicher Phosphorsäure conservirend auf den Mist wirken. Besonders wird durch den Superphosphatgyps dem Miste der Stickstoff erhalten. Derartig conservirte Stallmiste ergaben bei Feldversuchen ausgezeichnete Resultate.

Engler [2]) besprach die *Herstellung* von *Poudrette*, *Dünger* und *Ammoniaksalzen* nach dem in Freiburg üblichen Verfahren. Dortselbst werden die in Reservoirs gesammelten Fäcalien mit 4 bis 16 kg Zinksulfat per Cubikmeter gemischt und wird durch Decantiren die Trennung des flüssigen Theiles von dem festen bewerkstelligt. Die flüssigen Theile werden zur Verflüchtigung des Ammoniaks destillirt (dieses ist in Schwefelsäure aufzufangen), die festeren Theile (der Schlamm) dagegen in Gruben geleitet, zur Erreichung gröfserer Consistenz noch mit festen Fäcalmassen vermischt und schliefslich in Filterpressen abgeprefst, getrocknet und zerrieben. Die so erhaltene Poudrette enthält 2,6 bis 3,5 Proc. Stickstoff und 5,5 bis 6 Proc. Phosphorsäure. In neuerer Zeit wird an Stelle des beanstandeten Zinksulfates ein Mangansalz oder Aluminiumsulfat verwendet.

C. Weigelt [3]) hat ein Verfahren gefunden zur Bereitung von *Düngemitteln* und *Thran* aus *Fischen* oder *Fleischabfällen*. Dasselbe besteht in dem Einsalzen und Stehenlassen des thierischen Materiales mit Kali- oder Magnesiasalzen (Abraumsalzen) in einer Menge von 3 bis 10 Proc. Enthält das Material mehr als 2 Proc. Fett, so kann mit der Verarbeitung auf Dünger auch eine Gewinnung von Thran oder Fett verbunden werden.

[1]) Chem. Centr. 1888, 1122 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 589 (Ausz.). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 807 (Patent).

J. König[1]) besprach die Schwierigkeiten beim Probenehmen von *Fleischdüngemehl* (den von der Fleischextractfabrikation abfallenden, getrockneten Fleischresten und Knochen), welche sich besonders bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl[2]) fühlbar machen. Er schlug zur Behebung dieses Uebelstandes vor, 15 g der thunlichst fein gepulverten und gemischten Probe in 150 ccm des Schwefelsäuregemisches auf Porcellanschalen so lange unter Umrühren am Wasserbade zu erwärmen, bis sich Alles zu einem flüssigen Brei gelöst hat; die Lösung wird dann auf 200 ccm mit Schwefelsäure eingestellt und werden 20 ccm, entsprechend 1,5 g Substanz, zur Stickstoffbestimmung verwendet. Die Bestimmung der Phosphorsäure soll einmal durch Aufschliefsen von 2 bis 3 g Substanz mit Soda und Salpeter, das andere Mal in der Asche von 5 bis 10 g nach bekannten Methoden vorgenommen werden.

F. Sestini[3]) hat in Gemeinschaft mit L. Moschini, G. Ghinetti und G. Malerbi zahlreiche *Analysen* von in verschiedener Weise behandeltem, von verschiedenen Thieren (Rindvieh und Pferden) herstammendem und unter Anwendung verschiedener Streumittel nebst Zusätzen erhaltenem, mehr oder weniger reifem *Stallmist* ausgeführt. Die erhaltenen Resultate weichen häufig stark von den im Allgemeinen angenommenen Mittelzahlen für Stallmist ab.

E. Heiden[4]) hat durch Versuche gefunden, dafs der mit Doppel*superphosphatgyps* behandelte *Schafmist* gegenüber dem ohne Conservirungsmittel versehenen reicher ist an organischer Substanz, Ammoniakstickstoff, organischem Stickstoff, Phosphorsäure, Kalkerde und Schwefelsäure.

A. Menozzi[5]) hat den *Guano* von *Punta di Lobos* untersucht und in demselben gefunden:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 629. — [2]) JB. f. 1883, 1585 f. — [3]) Chem. Centr. 1888, 632 (Ausz.); Gazz. chim. ital. 18, 44; Staz. sperim. agrar. 14, 9. — [4]) Biederm. Centr. 17, 584. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. 14, 589 (Ausz.).

Feuchtigkeit	16,80	Proc.
Calcinationsrückstand	48,56	„
Organische Substanz und Ammoniaksalze	34,64	„
Gesammtphosphorsäure (P_2O_5)	19,80	„
Phosphorsäure, als in Wasser lösliche Phosphate	6,50	„
Gesammtstickstoff	6,15	„
Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen	4,00	„
Kali (K_2O)	3,16	„
Kalk (CaO)	24,00	„
Chlor	2,20	„
Schwefelsäure (SO_3)	4,20	„
Kieselsäure und unlösliche Silicate	2,50	„
Eisen und Thonerde	Spuren.	

E. Wollny[1]) hat *elektrische Culturversuche* ausgeführt, indem Er durch den bebauten Boden elektrische Ströme gehen liefs. Aus den Versuchen ergab sich, dafs die Elektricität, als galvanischer Strom von verschiedener Stärke oder als Inductionsstrom durch die Ackererde geleitet, keinen oder einen schädigenden Einflufs auf das Productionsvermögen der Pflanzen ausübt. Ebensowenig scheint der elektrische Strom eine schnellere Zersetzung der organischen Stoffe herbeizuführen oder die Mineralstoffe zu befähigen, löslich zu werden.

C. Mariani[2]) hat bei Gelegenheit chemisch-agrarischer Studien über die *Equiseten* als *Futterpflanzen* zwei Arten dieser Pflanzen untersucht und folgende Werthe erhalten:

---

[1]) Biederm. Centr. 17, 833. — [2]) Chem. Centr. 1888, 640 (Ausz.).

	Equisetum telmateja		Equisetum arvense	
	Lufttrockene Pflanze Proc.	Frische Pflanze Proc.	Lufttrockene Pflanze Proc.	Frische Pflanze Proc.
Wasser	12,830	78,033	9,660	73,079
Aetherextract	3,260	0,821	2,600	0,775
Proteïnstickstoff	5,256	1,324	8,846	2,636
Anderweitiger Stickstoff	5,516	1,390	4,366	1,301
Cellulose	23,530	5,929	22,910	6,827
Asche	17,393	4,383	6,049	2,697
Nicht definirte organische Substanz	32,215	8,120	42,569	12,685
1000 Thle. frischer Pflanze hinterliefsen Trockensubstanz	252 Thle.	—	298 Thle.	—

Nach Abzug der Kohlensäure (12,155, beziehungsweise 6,250 Proc.) enthielt die Asche in Procenten:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3
Equisetum telmateja	9,262	1,412	13,501	2,197	0,963
Equisetum arvense	4,259	7,716	19,802	6,898	—

	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	Cl	SiO_2
Equisetum telmateja	23,391	1,256	8,948	6,122	31,083
Equisetum arvense	37,345	2,870	6,780	5,493	6,188

Sestini[1]) theilte eine Analyse des „*Falasco*“ von C. Bertagnini aus dem Jahre 1856 mit. Das Muster bestand aus den Blättern von „*Gerba*“ (schmalblätteriger *Carex*) und enthielt im gewöhnlichen Zustande 0,594 Proc. Stickstoff und 4,26 Proc. Mineralstoffe, nach dem Trocknen bei 115° dagegen 0,681 Proc. Stickstoff und 4,81 Proc. Mineralstoffe. Die Asche enthielt in Procenten:

K_2O und Na_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2	KCl	NaCl	CO_2
15,90	10,29	2,40	6,75	4,33	23,51	11,63	17,36	6,64

E. Cicognani und F. Sestini[2]) untersuchten das als *Futter-* und *Streumittel* benutzte, aus grofsen Mengen von Carex,

[1]) Chem. Centr. 1888, 640 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 639 (Ausz.).

niedrigem Rohr, Binsen und anderen ähnlichen Pflanzen bestehende *„strame vallivo“*. Drei Muster (1. krautartig, 2. gröfstentheils aus niedrigem Rohr und Binsen und 3. gemischtes Product) ergaben bei der Analyse folgende Procentzahlen:

	1.	2.	3.
Wasser	14,0511	12,4107	12,6671
Stickstofffreie organische Substanz	74,3095	81,7874	78,1649
Stickstoffhaltige organische Substanz	6,3585	2,6723	3,0890
Darin Stickstoff	0,9919	0,4162	0,4820
Asche	5,2809	3,1296	6,0599
Darin SiO_2	2,9910	1,5927	5,0877
Darin P_2O_5	0,1024	0,0709	0,1023

E. W. Emerson Macivor[1]) hat zwei Sorten von australischen *salzhaltigen Futterpflanzen* (*Atriplex speciosus* und *campanulata*) untersucht, deren Kochsalzgehalt mitunter von 2 bis 40 Proc. schwankt und bei deren Genufs die Schafe sehr gut gedeihen. Die Untersuchung ergab:

	Atriplex	
	campanulata	speciosus
Kohlehydrate	43,16	42,25
Cellulose	12,68	15,48
Albuminoïde	14,35	13,70
Fett	2,21	2,20
Asche	27,60	26,61

Die Asche enthielt abzüglich der Kohlensäure:

	Atriplex	
	campanulata	speciosus
K_2O	19,17	22,43
Na_2O	34,75	38,92
MgO	7,05	6,12
CaO	16,40	13,26
Fe_2O_3	1,55	1,40
P_2O_5	4,62	3,96
SO_3	3,29	2,44
SiO_2	2,93	4,14
Cl	10,25	7,28

A. Burgerstein[2]) hat zahlreiche Versuche über den Einflufs des *Kamphers* (Kampherwassers) auf die *Keimkraft* der *Samen*

[1]) Chem. News 57, 33. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 35, 1.

ausgeführt, welche im Allgemeinen ergaben, dafs diese Substanz im ungünstigen Sinne einwirkt.

F. Heine[1]) hat Anbauversuche mit 16 *Hafer*sorten ausgeführt. Die erhaltenen Haferkörner wurden dann von M. Märcker in Gemeinschaft mit Morgen, Gerhardt und Gerlach[2]) auf ihre Zusammensetzung und Nährwerth untersucht. — Ebenso wurden von F. Heine[3]) Versuche über den Anbauwerth verschiedener *Sommerweizen-Spielarten* unternommen und letztere von M. Märcker[4]) in Bezug auf den Zusammenhang von Vegetationsdauer, Proteïn- und Klebergehalt der Körner wie des Mehles, ferner bezüglich der Steighöhe des Klebers und ihrer Beziehung zur Backfähigkeit untersucht. Auf diese Arbeiten kann hier nur verwiesen werden.

Th. Pfeiffer und F. Lehmann[5]) haben Fütterungsversuche mit Hammeln ausgeführt, um die *Vertretungswerthe* von *Fett* und *Kohlenhydraten* bei Mastfutter zu bestimmen. Aus den Versuchen geht allgemein hervor, dafs man jedenfalls keinen ins Gewicht fallenden Fehler begeht, wenn man nach wie vor bei Futterberechnungen mit Henneberg 100 Thle. Fett mit 250 Thln. verdaulichen Kohlehydraten äquivalent setzt. Versuche über die *Vertheilung* der *Fettproduction* auf die *einzelnen Körpertheile* ergaben, dafs ölreiches Futter eine höhere Ablagerung von Fett im Nierentalge und zuckerreiches eine bedeutende Vermehrung des Darm- und Herzfettes bedingen. — Bezüglich des *Wasserconsumes* bei *Fettfütterung* fanden Dieselben, dafs Rohrzuckergenufs den Durst steigert, dafs jedoch Fettnahrung denselben nicht herabsetzt.

G. Baumert[6]) hat eine chemische Untersuchung zur Vergleichung des Kellner'schen und Soltsien'schen *Lupinenentbitterungsverfahrens* ausgeführt. Das Verfahren von Kellner besteht darin, dafs man die zu entbitternden Lupinen nach 24stündigem Einquellen in einem gewöhnlichen Futterdämpfapparat eine Stunde hindurch dämpft und dann zwei Tage lang

[1]) Biederm. Centr. 17, 688. — [2]) Daselbst, S. 697. — [3]) Daselbst, S. 704. — [4]) Daselbst, S. 703. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1013 (Ausz.). — [6]) Arch. Pharm. [3] 26, 425.

mit Wasser auslaugt. Nach dem Verfahren von Soltsien werden dagegen die Lupinen mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser, dem pro Centner Lupinen 10 Pfund officinellen Salmiakgeistes zugesetzt sind, zwei bis drei Tage lang bei einer 13° nicht übersteigenden Temperatur eingequellt, hierauf sieben Tage lang mit Wasser ausgelaugt. Die Verluste, welche die Lupinen nach diesen zwei Verfahren erleiden, vertheilen sich folgendermaſsen:

Verlust an:	Verfahren nach Kellner	Verfahren nach Soltsien
Eiweiſs	1,01 Proc.	2,04 Proc.
Fett	1,26 „	0,25 „
Mineralstoffen	4,30 „	3,20 „
Stickstofffreien Extractivsubstanzen	21,35 „	18,01 „
	27,92 Proc.	23,50 Proc.

Auf Grund dieser Beobachtungen und anderer Erwägungen kann man die beiden Entbitterungsmethoden als gleichwerthig ansehen.

E. Schulze[1]) hat eine Untersuchung als Beitrag zur Erklärung der *Veränderungen*, welche die *stickstoffhaltigen Bestandtheile eingesäuerter Grünfutterstoffe* erleiden, veröffentlicht. Die Ursachen des Stickstoffverlustes bei der Einsäuerung der Grünfutterstoffe ist danach bedingt durch die, nach dem Einbringen des Grünfutters in die Grube, erfolgende Bildung von *Asparagin* und ähnlichen Amiden, auf Kosten von Eiweiſsstoffen, welche Bildung mit der Fortdauer der Stoffwechselvorgänge in den grünen Pflanzentheilen zusammenhängt und ferner durch die später beginnende Thätigkeit der Gährungsorganismen beeinfluſst wird.

E. W. Prevost[2]) machte einige Mittheilungen zur Kenntniſs der *Beschädigung* der *Pflanzen* und *Bäume* durch *Hüttenrauch*, wonach es scheint, daſs die kranken Blätter nicht allein weniger Asche enthalten, sondern daſs auch weniger schwefelsaure Salze in der Asche anwesend sind. — E. Mach[3]) theilte ebenfalls von Portele ausgeführte Analysen von durch *schweflige Säure* einer

[1]) Landw. Vers.-Stat. 35, 194. — [2]) Daselbst, S. 25. — [3]) Daselbst, S. 53.

Cellulosefabrik beschädigten *Gewächsen* mit. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Wasser	Trockensubstanz	Rohasche auf Trockensubstanz berechnet	Kohlensäure in der Rohasche	Reinasche auf Trockensubstanz berechnet	Schwefelsäure in der Trocken-substanz	Schwefelsäure in der Rohasche	Schwefelsäure in der Reinasche
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Grummetheu (1. Bonitätsclasse), stark beschädigt .	7,55	92,45	8,92	6,19	8,36	0,96	10,87	11,59
Heu (3. Bonität), nicht gelitten	13,59	86,41	10,52	7,16	9,77	0,56	5,41	5,82
Heu (2. Bonität), nicht gelitten	13,65	86,36	9,25	6,66	8,63	0,54	5,93	6,35
Heu (1. Bonität), etwas beschädigt	13,06	86,94	10,10	6,28	9,46	0,818	8,10	8,64

E. Egger[1]) untersuchte in Gemeinschaft mit E. Louis und D. Kleeberg zahlreiche *Brunnenwässer* aus dem Kreise Mainz, sowie das *Wasser* der *Nahe* bei Bingen (vom 10. October 1886) und das *Rheinwasser* bei Mainz. Die diesbezügliche, unter dem Titel „Beiträge zu einer Hydrologie für die Provinz Rheinhessen" erschienene Publikation enthält die Analysen der Brunnenwässer von: Bretzenheim, Budenheim, Drais, Ebersheim, Essenheim, Finthen, Graubischofsheim, Gonsenheim, Harxheim, Hechtsheim, Kastel, Klein-Winternheim, Kostheim, Laubenheim, Marienborn, Mombach, Nieder-Olm, Ober-Olm, Dörgenloch, Stadecken, Weisenau, Zornheim (im Ganzen 120 verschiedene Proben). Die Analysen des Nahewassers (1. des in Wasser gelösten Antheiles; 2. des suspendirten; 3. des in Salzsäure löslichen Antheiles des suspendirten) und des Rheinwassers in den beiden Jahresperioden Januar-Juli-December der Jahre 1886 und 1887 (4. in 100 g des löslichen Antheiles für die erste und 5. in 100 g des löslichen Antheiles für die zweite Jahreshälfte; 6. in 100 g des Schlammes für die erste Periode und 7. in derselben Menge für die zweite

[1]) Chem. Centr. 1888, 1131 (Ausz.).

Periode; 8. u. 9. die in Salzsäure löslichen Theile des Schlammes der genannten Perioden) ergaben:

	Org.-Subst.	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3	P_2O_5	N_2O_5	CO_2
1	7,256	3,778	24,379	8,603	0,338		6,079	5,387	14,353	6,158	0,284	2,147	21,254
2	—	56,406	2,630	0,772	12,641	5,948	—	4,775	—	—	2,583	—	–
3	—	8,227	0,457	0,772	8,008	0,086	—	2,669	—	—	—	—	–
4	8,195	2,195	34,692	7,180	0,078	0,761	2,068	3,278	3,561	11,878	0,527	3,004	24,195
5	4,830	2,494	41,290	6,030	0,876		1,123	2,596	3,387	8,602	—	1,317	27,957
6	—	44,362	7,644	1,350	4,549	12,506	3,943	1,000	—	0,186	0,990	—	4,352
7	—	40,800	13,096	2,326	15,196		4,244		—	0,303	—	—	12,454
8	—	10,257	7,314	0,698	3,613	4,967	2,539	0,061	—	0,186	0,371	—	1,552
9	—	6,817	13,096	1,872	3,219	5,329	1,310		—	0,303	0,489	—	12,456

H. Weigmann[1]) besprach in einem Aufsatze die *Beurtheilung* der *Trinkwässer* auf Grund chemischer und bacteriologischer Untersuchungen.

F. Kundrát[2]) analysirte, anläfslich des Ausbruches einer Typhusepidemie, die *Trinkwässer* von *Nyran* (Westböhmen). Die Wasserversorgung geschieht vom Krimiser Bache aus, der von den Krimiser Kohlengruben kommt, dann ein Filter passirt und drei Reservoirs speist. Aufserdem sind dort vier Privatbrunnen. Das Bach- (I.) und die Reservoirwasser (II., III.) sind trübe, mehr oder minder dunkel und dunkelbraun bis schwarz sedimentirend, reich an Bacterien, Algen, Diatomeen, Infusorien aller Classen, Aelchen u. s. w.; ferner an Holzfasern, organischem Detritus, Kohle und Sand. Die Brunnenwässer (IV., V. und VI.) sind klar (nur IV. war schwach getrübt) und setzen langsam Eisenhydroxyd ab. Die Wässer enthielten in einem Liter Milligramme:

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 619 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 79 (Ausz.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Trockenrückstand .	301,40	814,10	3096,00	280,90	1451,00	1173,90
Glührückstand . .	266,30	749,50	2984,20	269,20	1249,80	975,30
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . .	1,63	0,53	4,86	1,43	1,66	1,43
CaO	64,33	102,47	388,11	91,33	305,41	226,57
MgO	24 64	65,46	106,85	46,39	101,59	94,43
Cl	14,18	99,28	590,41	17,73	322,68	276,58
SO_3	43,29	94,44	290,08	14,91	111,45	121,40
N_2O_5	Spuren	26,20	598,62	—	262,07	219,31
Verbrauchtes $KMnO_4$	5,16	30,63	41,59	1,61	11,60	9,02
Reaction auf N_2O_3 .	schwach	stark	moment. stark	—	schwach	schwach
Reaction auf NH_3 .	—	stark	sehr stark	—	—	—
Gesammthärte . .	9,88°	19,41°	53,77°	15,62°	44,76°	35,87°
Sediment bei 100° .	133,40	55,30	243,00	unbedeutend		
Sediment geglüht .	56,13	47,33	190,45	—	—	—

F. Käber[1]) hat zur *Ausscheidung* von *Eisenverbindungen* aus *Leitungswasser* und zur Befreiung desselben von *Schwefelwasserstoff* vorgeschlagen, das Wasser vor dem Eintritt in die Reservoirs in fein zertheiltem Zustande einem Luftstrome auszusetzen, wozu Er geeignete Anordnungen und Apparate angab.

Tingry[2]) untersuchte 16 *algerische Trink-* und *Nutzwässer.*

Nach elfjährigen Beobachtungen von A. Lévy[3]) beträgt die Menge des *Ammoniak-Stickstoffes* in der kalten Jahreszeit für ein Liter *Regenwasser* (270,1 mm Regenhöhe) 1,84 mg und für 1 qm 501,6 mg; in der warmen Jahreszeit betrug derselbe für ein Liter Regen (279,1 mm Regenhöhe) 1,80 mg und für 1 qm 501,6 mg. Bei einer mittleren Regenhöhe von 549,9 mm berechnet sich demnach der Gehalt an Ammoniakstickstoff im ganzen Jahre für ein Liter Wasser zu 1,82 mg und für 1 qm zu 998,8 mg. In Bezug auf den *Salpeter-Stickstoff* ergaben sich folgende Daten: In der kalten

[1]) Chem. Centr. 1888, 341 (Ausz.). — [2]) Ann. min. [8] 13, 540. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1393 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 793.

Jahreszeit bei 270,1 mm Regenhöhe 0,72 mg Stickstoff für ein Liter und 195,5 mg Stickstoff für 1 qm; in der warmen Jahreszeit (280,1 mm Regenhöhe) 0,62 mg Stickstoff für ein Liter und 173,3 mg für 1 qm. Als Mittel des ganzen Jahres betrug der Salpeter-Stickstoff (bei 550,7 mm Regenhöhe) 0,68 mg für ein Liter und 372,3 mg für 1 qm. Thau-, Nebel- und Schneewasser sind beträchtlich reicher an Ammoniak-Stickstoff als Regenwasser dagegen sind für den Salpeter-Stickstoff diesbezüglich nur geringe Unterschiede wahrzunehmen.

G. Bellucci[1]) hat die Mengen von *Chlornatrium* bestimmt, welche das *Regenwasser* mit sich führt. Die in *Perugia* (120 km vom Meere entfernt und 412 m über demselben) ausgeführte Untersuchung ergab im Mittel für das in einem Monat gefallene Regenwasser eine Quantität von 3,639 kg, oder im Durchschnitte für jedes Liter Regenwasser einen Gehalt von 5 mg Kochsalz.

J. Klaudi[2]) analysirte das *Wasser* des *Egerflusses* bei Hochwasser, wozu die Behauptung der dortigen Landwirthe, dafs in Ueberschwemmungsjahren ein gröfserer Ernteertrag erhalten wird, Veranlassung gab. Das Wasser wurde während der Märzüberschwemmung oberhalb der Brozaner Ueberfuhr bei Theresienstadt entnommen und sowohl filtrirtes Wasser, als auch der Schlamm untersucht. Ein Liter Wasser enthielt in Milligrammen:

		Davon suspendirt	gelöst
Feste Bestandtheile	2175,9	1759,1	416,8
Glühverlust	455,1	272,3	182,8
Kieselsäure	1078,0	1078,0	—
Eisenoxyd und Thonerde	422,6	316,2	106,4
Calciumoxyd	194,4	83,2	111,2
Magnesiumoxyd	8,3	1,0	7,3
Kaliumoxyd	29,0	29,0	—
Ammoniak	Spur	—	Spur
Salpetersäure (N_2O_5)	10,0	—	10,8
Phosphorsäure (P_2O_5)	29,8	29,8	—
Schwefelsäure (SO_3)	Spur	Spur	Spur
Chlor	Spur	—	Spur
Kohlensäure	Spur	Spur	—

[1]) Staz. sperim. agrar. 14, 255. — [2]) Chem. Centr. 1883, 1585 (Ausz.).

Bei einem durchgeflossenen Wasserquantum von 73 cbm in der Secunde und einem Wasserstande von 1 m über dem Normalen würden unter Zugrundelegung obiger Ziffern in 24 Stunden 19723800 kg feste Stoffe (wovon 11094360 kg auf den Schlamm mit 189154,56 kg Phosphorsäure und 182880 kg auf Kali entfallen) zugeführt werden.

A. Klinger[1]) hat eingehende Untersuchungen ausgeführt über das *Neckarwasser*, in Rücksicht auf die Veränderungen, welche es während seines Laufes von oberhalb Berg bis unterhalb Cannstatt erleidet. Die Wasserproben wurden stets am linken Neckarufer gefafst, und zwar Nr. 1 oberhalb des Wehres beim Wasserhause in der Nähe der Gasfabrik Gaisburg, Nr. 2 ungefähr 200 Schritte unterhalb der Einmündung des Mühlencanals in den Neckar beim Königlichen Hoftheater in Cannstatt und Nr. 3 ungefähr 200 Schritte unterhalb der neuen Gitterbrücke in Cannstatt. Die Proben erlitten beim längeren Stehen am Licht und an der Luft keinerlei Veränderung. Die Analysen derselben ergaben nachstehende Resultate (s. Tabelle a. S. 2766).

A. Muntz[2]) hat das *Wasser* des *Nils* auf den Gehalt an *Nitraten* untersucht und in demselben im Monate Juli 4,09 mg, im Monate August 4,02 mg und im Monate September 1,83 mg Salpetersäure gefunden. Diese Salpetersäure entstammt zum Theil der Atmosphäre, zum Theil dem Boden; sie ist jedenfalls nicht als die Hauptursache der Fruchtbarkeit Aegyptens anzusehen.

A. Muntz und V. Marcano[3]) haben gefunden, dafs die *schwarzen Wässer* der *Aequatorialgegenden* Südamerika's freie *Huminsäuren* enthalten, denen sie ihre Farbe verdanken. Die Analyse eines solchen Wassers ergab im Liter 0,028 g organische Substanz und 0,016 g mineralische Substanzen, welche letzteren aus Kieselsäure, Eisen, Mangan, Thonerde, Kali und Spuren von Ammoniak bestanden. Beim Vermischen dieser Wässer mit kalkhaltigen Wässern werden sie entfärbt.

A. J. C. Snyders[4]) studirte den Einflufs einiger *Wasser-*

---

[1]) Württemb. Jahresh. 44, 240. — [2]) Compt. rend. 107, 231. — [3]) Daselbst, S. 908. — [4]) Ber. 1888, 1683.

In 100000 Thln. sind enthalten	13. März			24. April			30. Mai			29. Juni			28. Juli			20. August			29. Septbr.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Rückstand bei 140° getrocknet:																					
Gelöste Stoffe	27,2	27,0	25,5	38,2	44,5	54,5	35,75	38,50	41,25	40,0	45,0	48,5	38,5	43,75	46,25	39,75	46,25	50,5	44,0	46,5	51,0
Suspendirte „	37,3	37,5	38,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	12,5	11,5
Glührückstand.	57,0	54,7	56,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40,0	48,0	51,5
Glühverlust . .	7,5	9,8	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,5	11,0	11,0
Kalk	10,0	12,0	10,0	13,0	14,7	17,0	—	—	—	13,4	14,8	15,0	—	—	—	13,6	15,0	17,4	12,5	16,0	16,0
Bittererde . .	1,83	1,97	1,91	3,05	2,97	4,0	—	—	—	2,92	2,92	3,04	—	—	—	1,57	1,69	1,91	3,38	3,94	3,94
Schwefelsäure .	3,34	4,35	4,68	7,89	8,85	12,34	5,48	6,38	8,02	9,0	10,2	11,2	7,88	8,56	9,8	9,1	10,2	12,78	9,43	9,43	10,87
Salpetersäure .	Spur	Spur	Spur	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,36	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Chlor	1,3	1,7	1,5	1,6	2,9	2,7	1,8	2,3	2,6	1,4	2,6	2,6	1,5	2,1	2,3	1,4	2,6	2,8	1,77	2,13	2,13
Salpetrige Säure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ammoniak . .	Spur	Spur	Spur	0,05	0,06	0,08	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Zur Oxydation erforderliches Kaliumpermanganat . .	1,67	1,78	2,54	0,84	1,66	1,94	1,01	1,07	1,06	1,2	0,99	1,03	1,01	1,23	1,1	0,88	0,91	0,912	2,5	2,25	2,25
Entsprechend organischer Substanz . .	8,35	8,90	12,7	4,2	8,31	9,7	5,05	5,35	5,3	6,0	4,97	5,15	5,05	6,15	5,5	4,4	4,55	4,56	12,50	11,25	11,25

filter auf die *Zusammensetzung des Wassers*[1]). Mit Seesand ausgeführte Versuche ergaben, dafs dieses Material zwar die Mehrzahl der Mikroorganismen, aber nicht alle zurückhält. Der Sand übt aber auch eine gewisse, wenn auch geringe, chemische Wirkung auf das Wasser aus. Aus den Versuchen mit dem Chamberland-Pasteur'schen *Filter* ging hervor, dafs diese Filter Bacterien und Keime aus dem Wasser zurückhalten und dafs ihre Leistungsfähigkeit wenigstens während zweier Monate anhält. Dagegen filtriren dieselben nur unter Druck und sehr langsam; auch üben sie gar keine chemische Wirkung auf das Wasser aus. In letzterer Beziehung wirken die mit gekörnter Knochenkohle gefüllten Chamberland-*Filter* besser, besonders in Bezug auf die festen Bestandtheile, die organischen Substanzen, den Kalk und die Magnesia, zum Theil auch auf das Ammoniak und die Nitrite; auf Chloride ist auch dieses Filter ganz ohne Wirkung. Die leicht zu reinigenden „*Watch-Filter*“ von Maignen halten anfangs alle Bacterien zurück; die Leistungsfähigkeit derselben ist aber von kürzerer Dauer als die der Chamberland-Filter. Dagegen filtriren die Maignen-Filter rasch und üben eine bedeutende chemische Reinigung auf das Wasser aus (die Chloride werden auch hier nicht entfernt), wodurch dieses Filter dem Chamberland-Filter bedeutend überlegen ist.

P. Chastaing und E. Barillot[2]) untersuchten das *Abfallwasser von Brüssel* vor und nach der chemischen Reinigung, gemäfs dem Verfahren von Defosse[3]); Sie erhielten nachstehende Resultate (s. Tab. a. S. 2768).

R. Hornberger[4]) hat Versuche der *Reinigung* der sauren *Abwässer* von Stärkefabriken mit dem Nahnsen'schen *Reagens* (im Wesentlichen aus Aluminiumsulfat, Kieselsäure und unaufgeschlossenem Thon bestehend) ausgeführt. Die Abwässer wurden mit diesem Mittel (2 kg auf 5 cbm) und dann mit der gleichen Menge Kalk versetzt. Das rohe und das gereinigte Abwasser besafsen folgende Zusammensetzung (s. folgende Seite unten):

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 2132. — [2]) Compt. rend. 107, 58. — [3]) JB. f. 1887, 2361. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 35, 29.

	Vor der Reinigung g	Nach der Reinigung g
Trockenextract pro Liter	5,357	0,697
Mineralbestandtheile	3,826	0,587
Organische Körper und bei Rothgluth flüchtige Producte	1,531	0,110
Suspendirte Stoffe	1,000	0,000
Stickstoff als freies Ammoniak	0,560	0,000
„ „ Ammoniak in Salzen	1,510	0,011
„ „ Salpetersäure	0,032	0,0
Organischer Stickstoff als Krystalloïde	0,032	0,010
„ „ „ Albuminoïde	0,332	0,0
Gesammtstickstoff	2,434	0,021
Organischer Kohlenstoff	—	—
Thonerde	0,200	0,030
Eisenoxyd	0,030	0,005
Kalk	0,0	0,300
Magnesia	0,050	0,030
Chlornatrium	0,100	0,060
Kali	1,970	0,037
Kieselsäure	0,006	0,004
Phosphorsäure	0,126	0,063
Gebundene Schwefelsäure	1,344	0,058
Gelöste Gase: freies Ammoniak	736,5	0,0
Gelöste Gase: Schwefelwasserstoff	4,5	0,0
Gelöste Gase: Sauerstoff	0,0	5,0

	Roh in 100 ccm	Gereinigt in 100 ccm
Abdampfrückstand	0,239 g	0,2510 g
Glühverlust	0,0613 „	0,0486 „
Glührückstand	0,1778 „	0,2015 „
Davon in Wasser löslich	0,1668 „	0,1700 „
„ „ „ unlöslich	0,0110 „	0,0315 „
Kieselsäure (SiO_2)	0,0040 „	0,0066 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,0805 „	0,0874 „
Chlor	0,0063 „	0,0076 „
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,0092 „	0,0059 „
Kalk (CaO)	0,0032 „	0.0184 „
Thonerde (Al_2O_3)	0,0004 „	0,0023 „
	0,1036 g	0,1282 g

Das gereinigte Wasser erwies sich für Fische als nicht schädlich.

H. Schreib[1]) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs die Ansicht, der Kalk wirke bei der *Reinigung* von *Abwässern* lösend auf die organischen Stoffe, unhaltbar sei. Nach diesen Versuchen vermehren gröfsere oder geringere Mengen von zugesetztem Kalk keineswegs die Menge der gelösten, organischen Substanzen und tritt auch bei dem folgenden Ausfällen des gelösten Kalkes mit Kohlensäure keine Ausscheidung unlöslicher, organischer Substanzen ein.

H. Weigmann[2]) besprach die *Reinigung* der *Abwässer* und kam zu dem Schlusse, dafs die vollkommenste Reinigung der mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen beladenen Abwässer durch richtig ausgeführte Bodenberieselung erfolgt.

A. Pfeiffer[3]) hielt einen Vortrag über die Unzulässigkeit der *Klärung städtischer Wässer* mit Hülfe chemischer Fällung der suspendirten, organischen Bestandtheile.

G. Heppe[4]) schlug zur Reinigung der *bluthaltigen Abfallwässer* in Schlachthäusern, welche auf 1 Thl. Blut 120 bis 150 Thle. Wasser enthalten, vor, dieselben mit Aluminiumsulfat und Kalkmilch zu versetzen, sowie den entstehenden Schlamm zur Düngung zu verwenden.

J. H. Long[5]) hat Untersuchungen über die *Oxydation* der *Abfallwässer* der Stadt *Chicago* ausgeführt. Dortselbst nimmt der aus dem Michigansee (dessen Wasser in 1 000 000 Thln. 136 Thle. feste Substanz, 0,01 Thle. freies und 0,07 Thle. als Eiweifs gebundenes Ammoniak enthält) kommende Chicagoflufs sämmtliche Abwässer der Stadt auf. 48 englische Meilen südwestlich der Stadt beginnt der Illinois- und Michigancanal, der den Chicagoflufs mit dem Illinois verbindet. Die folgende Tabelle giebt nun die durchschnittliche Zusammensetzung des Wassers während der Sommermonate an den verschiedenen Stellen dieses Canals an:

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1625 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 614 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 339 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 292 (Ausz.). — [5]) Am. Chem. J. 10, 26; Chem. News 57, 256.

Ort	Entfernung von Bridgeport	In 1 000 000 Thln. freies Ammon	gebundenes Ammon	Sauerstoff-verbrauch
Bridgeport	0	17,44	1,195	20,58
Lockport	29	10,23	0,669	11,30
Joliet	33	6,93	0,408	7,79
Ottava	81	0,382	0,237	5,57
Peoria	159	0,0355	0,1877	4,85

Die schnellste Selbstreinigung des Wassers findet daher zwischen Lockport und Joliet statt, woselbst das Wasser auch ein grofses Gefälle hat. Im Winter ist die Reinigung langsamer und unregelmäfsiger.

Van Bueren[1]) hielt einen Vortrag über die *Ausnutzung* und *Vernichtung* der *Strafsenabfälle* der *Städte*, in welchem Er die diesbezüglichen Vorkehrungen in den Städten Kralingen, Groningen, Antwerpen, Brüssel und Leeds besprach. In letzterer Stadt ist das Freyer'sche System in Anwendung. Bei demselben werden die Strafsenabfälle mehr oder weniger verkohlt und mit der erhaltenen, gepulverten Kohle die Latrinen desinficirt.

S. E. Krupin[2]) berichtete über die *Desinfection* von *Wohnräumen*. Er fand, dafs das Chlor nicht alle in einem Zimmer befindlichen Infectionsstoffe tödte, dafs es jedoch dann wirksam ist, wenn es sich in einem Raume gleichmäfsig vertheilt und in derselben Concentration längere Zeit zu erhalten vermochte. Zur Desinfection von Wohnräumen dürfte das Chlor aber kaum zu empfehlen sein. Die Desinfection von Krankenräumen soll am vortheilhaftesten durch Waschen oder Besprengen mit *Sublimat* oder *Carbolsäure*, und zwar mit einer Sublimatlösung 1 : 1000 allein, oder zur Hälfte mit fünfprocentiger Carbolsäurelösung vermischt, vorgenommen werden. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen soll diese Art der Desinfection für die späteren Bewohner dieser Räume unschädlich sein.

A. Wernich[3]) schrieb einen Aufsatz über die neuesten Fort-

---

1) Dingl. pol. J. **269**, 234 (Ausz.). — 2) Chem. Centr. 1888, 257 (Ausz.). — 3) Daselbst, S. 835 (Ausz.).

schritte in der *Desinfectionspraxis*, in welchem Er gegen die künstlichen Hülfsmittel der „Luftreinigung", die Desodorisation durch Ozon, Jod, Brom, Chlor, salpetrige Säure, Schwefeldioxyd u. s. w. zu Felde zieht und nur folgende Desinfectionsmittel gelten läfst: 1. *Kaliseife*, 2. *Carbolsäure*, 3. *Sublimat*, 4. Hitze und 5. die gasigen Desinfectionsmittel, unter denen sich nach Koch das *Brom* und *Jod* bei Versuchen im Grofsen zur Desinfection von geschlossenen Räumen bewährt haben sollen[1]).

C. J. Salomonsen und F. Levison[2]) haben vergleichende Versuche mit verschiedenen *Desinfectionsapparaten* ausgeführt. Die Apparate waren solche, welche sowohl auf Einwirkung der heifsen Luft allein (Ransom's System), als auch der heifsen Luft und Wasserdampf (Ramsing und Leth) beruhen, ferner durch Einwirkung von strömendem Dampf (Reck's System) und von stehendem, gespanntem Wasserdampf (System Geneste und Herscher) desinficiren sollen. Ein guter Erfolg wurde mit den Reck'schen Apparaten und mit dem System Geneste, Herscher u. Comp. (besonders mit letzterem) erzielt. Bei den anderen Apparaten gelang eine vollständige Vernichtung der Infectionsstoffe im Bettzeug nicht.

E. v. Esmarch[3]) hat Versuche über die *desinficirende* Wirkung des *strömenden*, *überhitzten Wasserdampfes* ausgeführt. Danach nimmt die Desinfectionskraft dieses (nicht gespannten) Dampfes bei Temperaturen über 100° ab, erreicht bei 120 bis 130° ihren tiefsten Stand, um dann allmählich wiederum anzusteigen. Die Versuche ergaben, dafs es vornehmlich die Trockenheit des Dampfes ist, die ihn trotz seiner hohen Temperaturen viel weniger wirksam macht als Wasserdampf von 100°. Bei Temperaturen von 150 bis 200° desinficirt der Dampf wieder schneller, doch ist dann dessen Wirkung jener der heifsen Luft gleich. Diese Resultate wurden unter Verwendung von Milzbrandsporen als Desinfectionsobjecte erhalten. Die viel widerstandsfähigeren Sporen der Gartenerde konnten durch den Dampf

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 1776. — [2]) Chem. Centr. 1888, 835 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1117.

verschiedener Temperatur nicht getödtet werden, doch zeigte sich auch hier, dafs der einfach strömende Dampf viel schneller desinficirt, als ein solcher von höherer Temperatur. Vortheilhaft ist es jedenfalls, den ungespannten Dampf von 100° möglichst rasch durch den Desinfectionsapparat strömen zu lassen. — Weitere Versuche Desselben[1]) in einem Henneberg'schen *Desinfector* bestätigten die erhaltenen Resultate und bewiesen, dafs eine wirksame Desinfection nur nach vorhergegangener Durchfeuchtung der Objecte (durch Condensationswasser) vermittelst einfach strömenden Wasserdampfes vorgenommen werden kann.

Nach J. Soyka[2]) wirkt der *strömende Wasserdampf* bezüglich seiner *Desinfectionskraft* energischer, als heifse Luft von ungleich höherer Temperatur; aufserdem ist ersterer leichter und billiger herzustellen und beschädigt die Stoffe weniger als trockene Wärme. Er erhielt im Thursfield'schen *Dampfdesinfectionsapparate* vollkommen zufriedenstellende Resultate, wenn bei demselben die Temperatur von 100° mindestens 30 Minuten zur Anwendung kam. Nur der *Kehrichtbacillus* hielt Widerstand; derselbe ist nicht identisch mit dem von Esmarch[3]) aus Gartenerde isolirten Mikroorganismus, wächst sehr üppig und mit Farbstoffproduction auf Kartoffeln, verflüssigt Gelatine, wächst ferner auf Agar und Milchreisnährboden und bildet rasch bei höherer Temperatur Sporen, die sich schön mit Doppelfärbung demonstriren lassen. Diese Sporen überdauern ein fünfstündiges Verweilen in strömendem Wasserdampf von 100°; in Flüssigkeiten suspendirt und erhitzt, zeigen dieselben geringere Widerstandsfähigkeit.

M. Gruber[4]) hat gefunden, dafs die bedeutendere *Desinfectionskraft*, insbesondere des gesättigten *Wasserdampfes* ihre Erklärung darin findet, dafs der Dampf ein besserer Wärmeleiter als die Luft ist und die Substanz der Objecte durch die Benetzung mit tropfbar flüssigem Wasser gut leitend werde. Auch

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1274. — [2]) Daselbst, S. 836 (Ausz.). — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [4]) Chem. Centr. 1888, 934 (Ausz.).

die rasche Abtödtung der Mikroorganismen beruht zweifelsohne auf der Condensation des Wassers, auf der Benetzung. Daraus ergiebt sich für die Construction von Desinfectoren, dafs dieselben rascher wirken müssen, wenn der Dampf nicht wie bisher von unten, sondern von oben möglichst gleichmäfsig vertheilt in die Kammer eingeleitet wird.

Emmerich[1]) hielt einen Vortrag über die *Borsäure* als *Conservirungsmittel*, in welchem Er sich gegen die Zulassung dieser Säure zur Conservirung der Milch und des Weines aussprach, da für diese Nahrungsmittel zu grofse Mengen nothwendig sind. Am besten conservirend wirkte Borsäure bei Pferdefleisch, welches unter Anwendung von 3 Proc. Säure noch nach sechs Wochen intact war. Auf die Darmschleimhäute wirkt dieselbe sehr energisch; durch 4 g Borsäure wurde ein grofses Kaninchen getödtet, durch 2 g wurde ein Hund sehr krank.

Nach E. Laplace[2]) erhält man durch kurzes Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile von roher Schwefelsäure und 25 procentiger roher Carbolsäure ein vorzügliches *Desinfectionsmittel*, die *rohe Schwefelcarbolsäure.* Eine vierprocentige Lösung derselben in Wasser tödtet in 48 Stunden Milzbrandsporen, eine zweiprocentige dieselben Sporen in 72 Stunden. Eine zweiprocentige Lösung reiner Carbolsäure oder von Kreolin[3]) vermag Milzbrandsporen nicht zu tödten.

D. M. Uspenskij[4]) studirte den *Desinfectionswerth* des *vegetabilischen Filzes* (*Sphagnum*). Derselbe enthielt 23,9 Proc. Wasser und 5,38 Proc. Asche. 1 Gew.-Thl. desselben sog 24 Gew.-Thle. Wasser auf und 100 g Sphagnumpulver banden 44,07 g Ammoniak. Wurden Excremente mit dem vierzehnten Theile ihres Gewichtes an Sphagnum vermischt, so verloren sie nach 10 bis 12 Stunden den Geruch und bildeten eine trockene Masse. 1 g Sphagnumpulver enthielt an sich selbst 700 000 Keime und vermehrte, nach Zusatz zu den Excrementen, die Keimzahl

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1394 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 473 (Ausz.). — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2714. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1393 (Ausz.).

in den ersten drei Tagen bedeutend, worauf wieder allmählich eine Verminderung der Anzahl Keime eintrat. Auch den Gemischen von Cholera- und Typhusbacillen gegenüber erwies sich das Mittel als ganz unzulänglich.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

F. Söldner[1]) hat eine umfangreiche Abhandlung über die *Salze der Milch* und ihre Beziehungen zu dem Verhalten des *Caseïns* veröffentlicht. Diese Arbeit gestattet keinen Auszug.

Schumacher[2]) untersuchte die *Milch* einer *Frau*, welche Ende des Jahres 1887 entbunden hatte und deren Kind bald von einem heftigen Erbrechen befallen wurde. Die Untersuchung ergab:

	Linke Brust	Rechte Brust
Farbe	bläulich	normal
Geruch	normal	normal
Geschmack	gleichzeitig süfs und salzig	sehr süfs
Reaction	alkalisch	alkalisch
Dichte bei 15°	1,0345	1,0312
Trockenrückstand	6,9 Proc.	11,52 Proc.
Fett	1,34 „	2,57 „
Asche	0,76 „	0,44 „

G. Sartori[3]) untersuchte eine *Schafmilch* von Santa Maria di Galeria (Provinz Rom) und fand in derselben im Mittel 78,70 Proc. Wasser, 8,54 Proc. Fett, 6,34 Proc. Albuminoïde, 5,01 Proc. Milchzucker und 1,00 Proc. Asche. Das spec. Gewicht betrug durchschnittlich 1,0377 bei 15°.

P. Vieth[4]) theilte die Mittelwerthe zahlreicher *Milchanalysen*, sowie die *Analysen* von *Butter*, *Fetten* und *Käse* mit.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 35, 351. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 20, 225 (Ausz.). — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 14, 389 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 211 (Ausz.).

Die Milchproben enthielten im Mittel 3,82 Fett, 9,12 Nichtfett und 12,94 Trockensubstanz und besafsen ein mittleres, spec. Gewicht von 1,0322. Aufserdem wurden 171 Milchproben bei der Ankunft in der Stadt und dann dieselben Proben, nachdem die Wagen ihre Rundfahrt beendet hatten, untersucht. In zwei Fällen war eine Fettzunahme von 0,32 bis 0,34 Proc. eingetreten, in 8 Fällen eine solche von 0,2 bis 0,3 Proc. und in 20 Fällen von 0,1 bis 0,2 Proc. Abgerahmte Milch enthielt fast durchgehends 0,15 bis 0,40 Proc. Fett. 10 Butterproben enthielten im Mittel: 85,14 Fett, 12,93 Wasser, 0,90 Proteïn, 1,03 Asche und Chlornatrium, sowie 88,08 unlösliche Fettsäuren. Zwei Proben Butterfett enthielten 88,33 und 87,61 Proc. unlösliche Fettsäuren; nach einem Jahre ergaben sie davon nur 85,97 und 84,41 Proc. Rinder*talg* vom Schmelzpunkt 49° enthielt 95,23 Proc. unlösliche Fettsäuren, während Hammeltalg (Schmelzpunkt 49°), *Schmalz* (Schmelzpunkt 41°) und *Olivenöl* einen Gehalt an solchen Säuren von 94,82, resp. 95,04 und 95,18 zeigten. Eine Probe *Cheddarkäse* (Kunstproduct) ergab: 38,31 Proc. Wasser, 29,13 Proc. Fett, 29,47 Proc. Caseïn, 3,09 Proc. Asche und 0,37 Proc. Chlor; das Fett enthielt jedoch 92,76 Proc. unlösliche Fettsäuren, und verbrauchte das Destillat von 2,5 g 0,9 ccm $^1/_{10}$-Normalalkalilösung zum Sättigen.

Nach E. Rudeck[1]) soll man zur Erzielung eines reinen *Kefirfermentes*[2]) in dem Rohproduct das vorhandene unwirksame kranke Material von dem gesunden durch tagelanges Waschen mit Wasser sondern. Die Kefirkörner müssen dann in Milch, die zweitägig zu erneuern ist, aufbewahrt werden. Er theilte auch Analysen mit, die einen Anhalt für die Beschaffenheit eines nach Seiner Vorschrift dargestellten Kefirs bieten.

M. Schrodt[3]) untersuchte einen *Kumys*[4]) aus Kuhmilch, der unter Zusatz von Rohrzucker und Bierhefe hergestellt und etwa 12 Stunden alt war. Die Analyse ergab:

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1191 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1784, 2135. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1560 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1988, 2135.

Wasser	83,360 Proc.	Milchsäure	0,168 Proc.
Fett	4,352 „	Asche	0,666 „
Caseïn	3,043 „	Freie Kohlensäure	0,122 „
Eiweifs	0,341 „	Gelöste Kohlensäure	0,191 „
Peptone	0,317 „	Milch- u. Rohrzucker	6,322 „
Alkohol	1,119 „		

J. Sebelien [1]) hat den Einflufs der Concentration des Butterungsmaterials auf die in der *Buttermilch* zurückbleibende Fettmenge untersucht. Auf diese Arbeit kann hier nur verwiesen werden.

A. Mayer [2]) hat Untersuchungen über den *Schmelzpunkt* und die *chemische Zusammensetzung* der *Butter* bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe ausgeführt und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren geht mit dem specifischen Gewichte des Butterfettes Hand in Hand. Ein Steigen der einen bewirkt auch ein Steigen des anderen. 2. Der Schmelzpunkt des Butterfettes geht mit den oben genannten Daten nicht parallel, da er vermuthlich mehr abhängig ist vom Gehalte an Oleïn, als von dem an Butyrin, Capronin und Consorten. 3. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette schwankt selbst für eine einzelne Kuh zwischen weiteren Grenzen, als man bisher angenommen hat, wenn man das Versuchsthier verschiedenen Versuchsbedingungen unterwirft. 4. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette ist abhängig von der Lactationsperiode und fällt im Allgemeinen mit dem Vorschreiten derselben. 5. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist aber auch im hohen Grade abhängig von der Fütterung. Runkelrüben, in zweiter Linie Weidegras und grüner Klee, erzeugten in den Versuchen einen höheren Gehalt an jenen als Heu, und dieses einen höheren als Ensilagegras. 6. Der Schmelzpunkt des Butterfettes ist ebenfalls abhängig von der Fütterung; es erzeugte nämlich Ensilagegras und Heu die am schwersten schmelzbare Butter, dann folgten Runkelrüben, während ausschliefsliches Grünfutter, gleichgültig welcher Herkunft, die am leichtesten schmelzbare Butter lieferte. 7. Mit den Schmelzpunkten des Butterfettes

[1]) Landw. Vers.-Stat. 35, 321. — [2]) Daselbst, S. 261.

steigen und fallen im Allgemeinen auch die Erstarrungspunkte desselben, doch sind hierbei die Unterschiede etwas weniger ausgeprägt. 8. Weidegang hat bei Viehrassen, die daran gewöhnt, einen sehr günstigen Einflufs auf den Ertrag an Milch und damit an Butter.

A. Bornträger [1]) bemerkte zu einer Arbeit von C. Besana [2]) über die Anwendung der Reichert-Meifsl-Wollny'schen Methode [3]) auf die italienischen *Butter*arten, dafs keine Garantien für die Authenticität der von Besana untersuchten Buttermuster vorliegen. Die angegebene Methode könnte auch vereitelt werden, wenn der *Kunstbutter* geeignete, unlösliche und geschmackfreie Acetyl-, Butyryl- u. s. w. Verbindungen oder Ester flüchtiger, organischer Säuren zugesetzt würden. — Ueber die Frage der *Butteranalyse* entstand zwischen A. Bornträger und A. Menozzi [4]) eine Polemik.

C. Besana [5]) hat gefunden, dafs das *Grünwerden* des Lombardischen *Käses* von dem primitiven Gebrauch von kupfernen Gefäfsen bei der Aufrahmung der Milch herrührt.

Fürst J. Tarchan Mourawoff, genannt Tarchanoff [6]), hat ein Verfahren zur Herstellung von *transparentem, alkalischem Eiweifs* in Form einer festen Gallerte angegeben. Danach werden rohe Eier von Hühnern oder anderen Vögeln mehrere Tage (2 bis 14) lang mit einer 2- bis 20procentigen Natron- oder Kalilauge bei 40 bis 50° behandelt. Die dann in Wasser hart gekochten Eier ergeben ein vollkommen transparentes, gallertiges, elastisches Eiweifs, durch welches das Eigelb deutlich durchscheint. Dasselbe Resultat läfst sich auch ohne Kochen erzielen, wenn man die Eier längere Zeit in der alkalischen Lösung liegen läfst. An Stelle der reinen Alkalilaugen kann man bei diesem Verfahren auch Mischungen von gewöhnlicher Asche oder Soda mit einem Gewichtstheil Aetzkalk verwenden. Das erhaltene alkalisirte Eiweifs („*Tata-Eiweifs*“ [7]) wird dann entweder mit

[1]) Giornale di Agricoltura Pratica 1888, 469. — [2]) Staz. sperim. agrar. 14, 258. — [3]) JB. f. 1887, 2477. — [4]) Giornale di Agricoltura Pratica 1888, 496. — [5]) Staz. sperim. agrar. 14, 389 (Ausz.). — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 386 (Patent); Chem. Centr. 1888, 844 (Patent). — [7]) Pflüger's Archiv, 33, 303.

Wasser ausgelaugt, getrocknet und pulverisirt, oder es wird in 40procentigem Spiritus aufbewahrt und vor dem Gebrauch mit Wasser gekocht, sowie danach in Wasser gelegt, wodurch es sehr stark aufquillt („*Rieseneier*"). Das trockene, alkalisirte Eiweifs eignet sich direct zur Herstellung von Suppen.

Nach F. Lehner [1]) kann man *Chymosin* und *Pepsin* gewinnen, wenn man Labmagen nach einer bekannten Methode von Soxhlet [2]) mit schwacher Kochsalzlösung extrahirt, das Extract abseiht und den Kochsalzgehalt desselben auf 10 Proc. bringt; dann werden in dem Extract alle Schleimstoffe durch Sättigen mit Kohlensäure unter dem Drucke von fünf Atmosphären ausgefällt, der Kochsalzgehalt des Filtrates auf 20 Proc. gebracht und angesäuert, wodurch das Chymosin gefällt wird. Aus dem Filtrate von letzterem Körper kann das Pepsin nach bekannten Methoden gewonnen werden.

R. Bensemann [3]) untersuchte einen der Verfälschung verdächtigen *Honig*. Derselbe war dickflüssig, ohne jede Spur von Krystallisation, fast farblos, klar und durchsichtig. Dieser Honig enthielt 22,61 Proc. Wasser, 0,09 Proc. Aschenbestandtheile, 64,33 Proc. Lävulose nebst Dextrose und 12,59 Proc. Saccharose; er besafs ein spec. Drehungsvermögen für Natriumlicht von 3,74° rechts. Daraufhin untersuchte Er einen *Naturhonig* derselben Imkerei, welcher der erstere Honig entstammte. Der Naturhonig wurde aus der noch fest im Rahmen sitzenden, vollständig gedeckelten Wabe ausgelassen; er zeigte dann ganz ähnliche Eigenschaften wie der beanstandete. Die Untersuchung ergab: 21,09 Proc. Wasser, 0,09 Proc. Aschenbestandtheile, 69,41 Proc. Lävulose nebst Dextrose und 9,41 Proc. Saccharose; das spec. Drehungsvermögen für Natriumlicht war 1,66° rechts. Der hohe Gehalt dieser Honigsorten an Saccharose dürfte darin begründet sein, dafs die Bienenstöcke in der Nähe einer grofsen Zuckerfabrik sich befinden. — E. O. v. Lippmann [4]) bestätigte diese letztere Ansicht Bensemann's und theilte die Resultate

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 909 (Patent). — [2]) Nicht in den JB. übergegangen. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 117. — [4]) Daselbst, S. 633.

der Untersuchung von vier *Honig*sorten mit, in denen Er 4,88 bis 16,38 Proc. Rohrzucker fand.

O. Hänlé [1]) berichtete über die Einwirkung von *Dextrose* und *Honiglösungen* auf das polarisirte Licht und über eine *Untersuchungsmethode* des *Honigs*. Er theilte die Naturhonige in Blüthenhonige und Tannenhonige ein; erstere sehen weifs bis braun aus, enthalten kein Dextrin und drehen nach links. Die Tannenhonige sind sämmtlich braun, besitzen Coniferenduft, enthalten Dextrin und drehen nach rechts. Der gewöhnlich zur Verfälschung angewendete *Stärkesyrup* dreht in zehnprocentiger Lösung im 200 mm-Rohr des Soleil-Duboscque'schen Saccharimeters 100°. Lösungen von Gemischen der Naturhonige mit Stärkesyrupen verhalten sich folgendermafsen im Lichte:

Gemischt mit Stärkesyrup	Blüthenhonig	Tannenhonig
	Drehung	
—	— 3° bis — 10°	+ 22°
10 Proc.	+ 20° „ + 28°	+ 62°
20 „	+ 50° „ + 65°	+ 89°
30 „	+ 80° „ + 99°	+ 119°
40 „	+ 117° „ + 133°	+ 149°
50 „	+ 154° „ + 160°	+ 170°
60 „	+ 194° „ + 200°	+ 205°

Marpmann [2]) hat einen neuen *Bestandtheil* des *Leberthrans* aufgefunden. Derselbe kann erhalten werden, wenn man Leberthran mit 95procentigem Alkohol auswäscht. Der Körper ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aether und Benzin unlöslich. Seine wässerige Lösung reagirt schwach sauer, dreht die Polarisationsebene nach links und giebt, wenn sie genügend concentrirt ist, mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, die beim Kochen blutroth wird; die Substanz reducirt ferner alkalische Kupferlösung.

[1]) Chem. Centr. 1888, 443 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1281 (Ausz.); Pharm. J. Trans. [3] 19, 283.

Mit Orcin und Salzsäure abgedampft, erzeugt dieser Körper einen metallisch glänzenden Rückstand von brauner Farbe, der sich gegenüber Alkohol und Ammoniak anders als ein auf gleiche Art mit Gummi erhaltener Rückstand verhält. Der Körper hat am meisten Aehnlichkeit mit Pankreatin oder mit Eiweiſs, welches in Pankreassaft gelöst war. Derselbe fand sich in allen untersuchten Proben von Leberthran vor.

T. P. Milligan [1]) hat ein neues Verfahren zur Herstellung von *Leimgut* empfohlen. Danach werden die thierischen Abfälle zunächst in üblicher Weise einer Reinigung (Schrumpfung) in heiſsem Wasser oder Dampf unterworfen und dann getrocknet. Durch letztere Operation kommen die Talg- und Fettbestandtheile zum Schmelzen und können leicht durch Einlaufen der Abfälle in ein heiſses Alkalibad entfernt werden. Ein nachfolgendes Alaunbad härtet die Abfälle und neutralisirt das Alkali. Nach dem abermaligen Trocknen sind dieselben direct zum Leimkochen verwendbar.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

H. W. Wiley [2]) hielt einen Vortrag über die *Zuckerproduction* von *Amerika*.

A. Desfemmes [3]) untersuchte *Bodenproben* der *Zuckerrohrfelder* von *Pamayoa*, *Guatemala*, welche seit acht Jahren ununterbrochen bebaut gewesen waren und ohne Dünger gute Erträge geliefert hatten. Die Untersuchung ergab:

	I.	II.
Humus	12,2	13,2
Stickstoff des Ammoniaks	0,0047	0,0030
Stickstoff der Salpetersäure	0,0030	0,0018
Gesammtstickstoff	0,4850	0,5140

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 807 (Patent). — [2]) Washington Chem. Soc. Nr. 2. S. 11. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 476 (Ausz.).

	I.	II.
Phosphorsäure	0,5800	0,1680
Kalk	0,8800	0,6200
Magnesia	0,9000	0,8500
Eisen (unlöslich)	5,5000	5,1800
Thonerde	8,5500	8,9000
Kali	0,1220	0,1300
Natron	0,1550	0,1600

Das gewonnene Zuckerrohr enthält 14,51 bis 19,62 Zucker.

H. W. Wiley[1]) hat an das U. S. Department of Agriculture einen Bericht über die im Auftrage desselben ausgeführten zahlreichen Analysen des Saftes von *Sorghum* und *Zuckerrohr*, sowie des daraus gewonnenen *Zuckers* in verschiedenen Stadien der Erzeugung abgegeben.

M. Swenson[2]) erstattete einen Bericht über die Versuche der Darstellung von *Zucker* aus *Sorghum* und *Zuckerrohr* in Fort Scott, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Derselbe gestattet keinen Auszug.

Briem[3]) hat, um die *Entwickelung* der *Zuckerrübe* zu verfolgen, den Zucker, die Trockensubstanz und den Wassergehalt der Rüben von Mitte Juli bis Ende October bestimmt, und gefunden, dafs im October noch eine erhebliche Zunahme an Zucker in demselben stattfindet.

H. Hellriegel[4]) hat die *Haltbarkeit getrockneter, ausgelaugter Rübenschnitzel* geprüft und gefunden, dafs dieselben, in gewöhnlichen trockenen Wirthschaftsräumen aufbewahrt, sich jahrelang halten, ohne zu verderben.

Einem längeren Berichte von Stammer[5]) über *neuere Verfahren und Apparate für Zuckerfabriken* konnte Nachstehendes entnommen werden: E. O. v. Lippmann untersuchte einen *eigenthümlichen Niederschlag* aus einer Filterpresse, welcher das Filtriren eines Rübensaftes mäfsiger Concentration erschwerte; derselbe bestand aus im Hydratzustande befindlicher Kieselsäure,

---

1) Am. Agric. Rep. 1888, Bull. Nr. 18. — 2) Daselbst 1887, 213 bis 281. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 122 (Ausz.). — 4) Daselbst. — 5) Dingl. pol. J. **267**, 69, 132; **268**, 221, 275, 413, 464; **269**, 73, 126, 375.

Thonerde und fettsauren Magnesiasalzen. Die anorganischen Bestandtheile dieses Niederschlages stammten aus dem benutzten Scheidekalk. — J. Bock empfahl, zur Sättigung des Kalkes in den Zuckersäften die *schweflige Säure* in flüssig comprimirtem Zustande zu verwenden. — Zur Abscheidung der *Raffinose* und *„anderer Nichtzuckerstoffe“* aus Zuckerlösungen sollen die Säfte nach einem patentirten Verfahren von Pfeiffer und Langen mit fein gemahlenem Bleioxyd zusammengerührt werden und dann längere Zeit damit in Berührung bleiben. Die Fällung kann auch durch Anwendung von Hitze und Druck befördert, oder endlich auch dadurch bewirkt werden, dafs man die Zuckerlösung zwischen zwei Elektroden bringt, von denen die Anode aus Blei, die Kathode aus einem beliebigen, gut leitenden Metall besteht. — In der Sucrerie indigène wurde die Fabrikation des jetzt einen bedeutenden Handelsartikel bildenden *amerikanischen „Granulated“* beschrieben. — Vivien berichtete über die Resultate mit dem Heffter'schen Scheidungsverfahren[1]. — Derselbe besprach auch das Manoury'sche Verfahren zur *Reinigung* der *Syrupe* und *Melassen*, durch Zurückführung derselben in die Saftextraction, und fand die schon früher ausgesprochene Ansicht, dafs das Verfahren der Begründung entbehre, durchaus bestätigt. — Briem hat Seine merkwürdigen Beobachtungen über die *Verschiedenartigkeit* der aus demselben Samenknäuel stammenden *Rübenpflanzen* mitgetheilt. — Danysz empfahl bei den *Aschenbestimmungen* unter Zusatz von Schwefelsäure eine geringe Zugabe von etwa 1 ccm Aether zu dem bereits mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Zucker. Nach einer bis zwei Minuten wird der Aether entzündet; er verbrennt anfangs ruhig, gegen Ende etwas lebhafter, wobei die Masse ohne besondere Blähung gleichzeitig verkohlt. — Ihl hat gefunden, dafs eine Lösung von *Rübenzucker*, versetzt mit kohlensaurem Natron, eine zugefügte *Methylenblaulösung* beim Kochen gar nicht entfärbt, während die geringste Menge Invertzucker, Traubenzucker, Dextrin u. s. w. beim Kochen reducirend auf Methylenblau einwirkt. — v. Lipp-

[1]) JB. f. 1887, 2629.

mann gelang es, aus einer ätherischen Mutterlauge, welche durch Ausschütteln von Rohzucker gewonnen war, *Brenzcatechin* zu isoliren. — Nach Untersuchungen von A. Wohl darf ein Gehalt an *Brenzcatechin* niemals direct als Ursache des Reductionsvermögens von Zucker gelten. — Maumené hat gefunden, dafs sich die *Inactose* [1]) nur aus einem, wenn auch noch so schwachen, alkalischen Zucker bildet. Dieselbe ist eine syrupartige Zuckerart, welche mit alkalischer Kupferlösung keine Reduction giebt und die, mit wenig Säure erhitzt, rascher invertirt wird als Rohrzucker. Sie verbindet sich mit Kalk, kann aber nicht durch Kohlensäure getrennt werden und bleibt stets optisch unwirksam. — H. Leplay beschrieb einen Apparat für Osmoseversuche, *Osmometer* genannt. — W. Middendorf hat ein Verfahren zum *Osmosiren* von *Melasse* und anderen Flüssigkeiten angegeben. Dieses Verfahren besteht darin, dafs man jedesmal eine bestimmte Menge erwärmter Melasse in Arbeit nimmt und dieselbe so oft und so lange mit ganz beliebiger Geschwindigkeit durch die Melasserahmen eines von heifsem Wasser durchströmten Osmoseapparates und das sie enthaltende Gefäfs hindurch circuliren, oder zwischen beiden hin- und zurückströmen läfst, bis sie den gewünschten Reinheitsgrad erlangt hat. — J. Stuchly hat Versuche über den *Werth* der *Knochenkohlen-Filtration* angestellt; Er kam zu dem Resultate, dafs dieser Filtration nur ein sehr geringer Werth beigemessen werden kann. Stammer kritisirte, hieran anschliefsend, diese Versuche und Ergebnisse Stuchly's. — Herzfeld empfahl die neue Methode der qualitativen *Invertzuckerbestimmung* von Ihl [2]) der Beachtung. — Derselbe gab auch praktische Winke für die *Untersuchung der Melasse* mittelst des Inversionsverfahrens. — L. Wulff hat interessante Versuche und Beobachtungen über die *Krystallisation* des *Zuckers* gemacht, auf welche hier jedoch nur verwiesen werden kann. — Zur *Wiederbelebung* der feinen, zum Klären der Zuckerlösungen benutzten *Knochenkohle* wird dieselbe nach Bocquet in eigenthümlichen Aussüfsfilterpressen möglichst vollständig vom Zucker

[1]) JB. f. 1876, 842 (inactiver Zucker). — [2]) Siehe vorige Seite.

befreit, und der Schlamm sofort, noch ehe die darin enthaltenen organischen fremden Bestandtheile sich zersetzen, durch Erhitzen in geschlossenen Töpfen auf 350 bis 400° und folgendes Extrahiren mit salzsäurehaltigem Wasser wiederbelebt. — Zur Darstellung von *Raffinose*[1]) aus den unreinen Nachproducten der Melasseentzuckerung verfährt man nach Burkhard[2]) in folgender Weise: Die methylalkoholischen Extracte geben nach dem Abdampfen des Alkoholes häufig Syrupe, die sich in Aethylalkohol von 80 Proc. lösen und nicht, oder langsam und schlecht krystallisiren. Man reinigt dieselben, indem man sie mit Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade kocht, bis aller Holzgeist verjagt ist, dann unter Rühren nach und nach Strontianhydrat einträgt, bis die an der Oberfläche sich bildende Krystallhaut auch nach längerem Kochen nicht mehr verschwindet. Hierbei scheidet sich alle Raffinose als unlösliche Strontianverbindung ab, welche abgenutscht, mit heifser Strontianlösung gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt wird. Das Filtrat dickt man zum Syrup ein, löst bei 60 bis 70° in der eben nöthigen Menge Alkohol von 80 Proc. und läfst 24 bis 48 Stunden stehen, wobei die Raffinose rein weifs auskrystallisirt. Aus den flüssigen Syrupen der Melasseentzuckerung kann man eine Raffinose erhalten, indem man die Lösung nach Scheibler's Verfahren[3]) mittelst Monostrontiumsaccharat anrührt, sie durch getrocknetes, vorher mit Holzgeist ausgezogenes Sägemehl aufsaugen läfst, dieses in der Luftleere trocknet und dann mit Methylalkohol auszieht. Nach dem Entgeisten wird der erhaltene, wässerige Extract, wie oben angegeben, mit Strontianhydrat gereinigt. — F. Lehmann hat Versuche angestellt, welche ergaben, dafs die *Zuckerzugabe* zu einem ausreichenden *Mastfutter* für Schweine keine Veränderung in der Beschaffenheit des Fleisches verursacht, wohl aber das Fett etwas weicher macht, und dafs sie das procentische Schlachtgewicht erhöht. — M. Jodlbauer hat in einer Arbeit die Bedingungen festgestellt, unter denen ein bestimmtes Verhältnifs von *Gähr-*

[1]) JB. f. 1885, 1750 f. — [2]) Auch Chem. Centr. 1888, 234 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1885, 2147 f.

producten, insbesondere von *Kohlensäure* aus den *Zuckerarten* erzielt werden kann. Hierzu gab Er auch einen eigenen *Apparat* an. — Strohmer und Merlitschek haben Untersuchungen ausgeführt über die Beziehungen zwischen der *Zusammensetzung* des *Rübensaftes* und der Art, wie dieser gewonnen wird. Aus denselben ergiebt sich, dafs die alte Rübenuntersuchungsmethode durch Saftpolarisation keine Berechtigung mehr hat. — J. Seyffart bestimmte den Einflufs des *Ammoniaks* beim *Elutionsprocefs* und fand: 1. Dafs der Ammoniakgehalt des Elutionsspiritus die *Spiritus*verluste vergröfsert; 2. dafs der Ammoniakgehalt des Elutionsspiritus bei gleichem Alkoholgehalte keine höheren Zuckerverluste in der Lauge mit sich bringt; 3. dafs der Ammoniakgehalt des Elutionsspiritus von gleichem Alkoholgehalte die Reinigung des Melassekalkes etwas verzögert, besonders in Hinsicht auf das Auswaschen der Kalksalze. — E. Parcus hat die richtigen Verhältnisse für die qualitative Bestimmung des *Invertzuckers* neben Rohrzucker mit der Soldaini'schen Lösung [1]) festgestellt. Diese Lösung hat gegenüber der Fehling'schen den Vortheil, dafs sie mit Rohrzucker erst nach sechs bis sieben Minuten eine Reaction zeigt, während dies bei der Fehling'schen schon nach zwei Minuten der Fall ist. Die Wirkungsweise der Soldaini'schen Lösung ist jedoch auch von der Menge des angewendeten Zuckers abhängig, und soll demnach das Verhältnifs, in welchem eine Gewichtsmenge Rohrzucker zu einem Volumen Soldaini'scher Lösung stehen mufs, gleich 1 : 8 sein. Invertzucker bewirkt bei gleicher Kochdauer in einer geringen Menge der Soldaini'schen Lösung Reduction, während eine Ausscheidung von Kupferoxydul bei Vorhandensein von grofsen Mengen der Lösung entweder gar nicht oder doch nur in geringem Mafse eintritt. — M. Müller empfahl bei polarimetrischen Arbeiten die Verwendung von *Polarisationsröhren* aus *Porcellan*. — Leplay hat mit Seinem *Osmometer* Versuche an reinen *Zuckerlösungen* angestellt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Schnelligkeit der Osmose einer Zuckerlösung steht im

---

[1]) Vgl. JB. f. 1876, 1033.

geraden Verhältnisse zu ihrer Dichte, und zwar sowohl bei hoher, wie bei gewöhnlicher Temperatur; 2. die Abnahme der Osmosegeschwindigkeit mit der Verminderung der Dichtigkeit der Zuckerlösung scheint in der Hitze beträchtlicher zu sein, ist aber niemals geringer als in der Kälte; 3. die Geschwindigkeit der heifsen Osmose ist etwa viermal gröfser, als die der kalten bei gleich dichten Lösungen; 4. die Dichtigkeit des Exosmosewassers nimmt in der Wärme wie in der Kälte mit der Abnahme derjenigen der osmosirten Lösung zu; 5. der Einflufs der Dichtigkeit der osmosirten Zuckerlösung auf den Zuckerverlust in dem Exosmosewasser ist in der Wärme und Kälte ungefähr der gleiche; 6. eine Temperatur von 80 bis 82° bewirkt bei verschieden dichten Zuckerlösungen etwa den doppelten Zuckeraustritt, d. h. Zuckerverlust, wie eine solche von 18 bis 20° unter sonst gleichen Umständen. — H. W. Wiley berichtete in Gemeinschaft mit M. Swenson und E. B. Cowgill[1]) über die neuesten Versuchsarbeiten zur Gewinnung von *Zucker aus Sorghum*[2]).

A. Ladureau[3]) besprach die Aenderungen in der *Zusammensetzung* des *Rohzuckers aus Zuckerrüben* auf Grund der veränderten Fabrikationsweise.

E. Stromer[4]) betonte die Nothwendigkeit eines gewissen Gehaltes an *Alkali* oder *Kalk* im *Rohzucker*, zur Verhinderung der Bildung von Invertzucker, und schlug vor, für den in den Handel übergehenden Rohzucker einen bestimmten Minimalgehalt an Kalk (0,03 Proc.), oder diesem äquivalenten an Alkali, vorzuschreiben.

A. Kollrep[5]) fand in dem in Säuren unlöslichen Rückstande des *Saturationsschlammes*, welcher eine fettig anzufühlende Masse bildet, nach dem Anrühren mit Schwefelsäure *Oxalsäure* und *Isocholesterin.* Die Oxalsäure ist offenbar erst bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf complicirtere, organische Substanzen entstanden; das Isocholesterin ist optisch activ und wird durch

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2781. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2144. — [3]) Chem. Centr. 1888, 158 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 347 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 1316 (Ausz.).

Bleiessig nicht gefällt, kann demnach bei der Bestimmung des Zuckers in der Rübe mittelst Alkoholextraction Fehler veranlassen. Das Isocholesterin besitzt ferner die Eigenschaft, leicht zu einer Gallerte aufzuquellen. Der in Alkalien lösliche Theil des Scheideschlammes enthält noch nicht näher bestimmte Säuren, welche die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ablenken.

Nach P. Degener[1]) kann sich die reducirende, von O. v. Lippmann[2]) als *Brenzcatechin* erkannte Substanz im *Rohzucker* und anderen Producten, möglicher Weise aus Rohrzucker unter dem Einflusse des Wassers bei höherer Temperatur, wahrscheinlich unter Mitwirkung geringer Mengen Alkalien, bilden. Brenzcatechin wird aus concentrirten Lösungen durch Blei vollständig, aus verdünnten Lösungen jedoch nicht vollkommen abgeschieden.

Fr. Tiemann[3]) besprach die Vor- und Nachtheile der Herstellung von *Zucker* ohne Mithülfe von *Knochenkohle*; Er ist der Ansicht, dafs man die Knochenkohle im Betriebe der Rohzuckerfabrikation keineswegs fallen lassen darf, da dieselbe den Säften Fermente entzieht und in denselben veränderte Vegetationsbedingungen für letztere hervorruft.

B. E. R. und J. A. B. Newlands[4]) besprachen die Darstellung der *Knochenkohle* und ihre Anwendung in *Zucker*raffinerien.

E. Bauer[5]) hat eingehende Versuche über den Gebrauch der *Knochenkohle* zur Entfärbung dunkler *Zucker*lösungen ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: die procentuale Absorption des Zuckers nimmt, wie Walberg schon im Jahre 1874 beobachtet, mit der Concentration ab. Der Salzgehalt der Melasse bewirkt keine Verminderung der Absorption. In Verhältnissen, wie sie den bei der Untersuchung von Nachproducten angewendeten entsprechen, ist die Absorption in 20 Minuten beendet. In den ersten Minuten ist die Wirkung naturgemäfs am stärksten, nimmt jedoch allmählich ab. Eine Inversion des Zuckers findet dabei nicht oder doch nur höchst unbedeutend statt, und

---

1) Chem. Centr. 1888, 278 (Ausz.). — 2) Ber. 1887, 3298; in den JB. f. 1887 nicht übergegangen. — 3) Chem. Centr. 1888, 696 (Ausz.). — 4) Chem. Soc. Ind. J. 7, 419. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 385.

hat dieselbe auf die Abnahme der Polarisation keinen Einflufs. In salzsaurer Lösung findet unbeschadet der Absorption des Farbstoffes eine verhältnifsmäfsig ganz unbedeutende Aufnahme von Zucker statt. Es ist diese Erscheinung nicht etwa auf Charakterverschiedenheit des Invertzuckers zurückzuführen, sondern wahrscheinlich auf die Eigenschaft der Säure, von den Poren leichter aufgenommen zu werden, und in Folge dessen die Aufnahme des Zuckers zu verhindern. Die gleiche Eigenschaft der nicht invertirenden Essigsäure bekräftigt diese Ansicht. Eine Gleichmäfsigkeit der Absorption bei verschiedenen Producten ist nicht wahrnehmbar. In reiner Zuckerlösung wird mehr absorbirt, als in Melasse, hier wieder mehr als in Osmosewasser. Ein constanter Factor läfst sich auch bei sorgfältiger Einhaltung der gleichen Bedingungen nicht in Anwendung bringen. Die Eigenschaft der Essigsäure, die Absorption des Zuckers, jedoch nicht jene der Farbstoffe zu verhindern, kann benutzt werden, um den, durch die für Farbenapparate oft nicht zu umgehende Anwendung der Knochenkohle, entstehenden Fehler zu compensiren.

J. Weisberg[1]) hat durch Versuche gefunden, dafs sowohl Bleiessig als Bleizucker in einer alkoholischen *Zuckerlösung* eine im Verhältnifs zu der Zunahme der Concentration wachsende Verminderung des *Drehungsvermögens* gegenüber der in wässerigen Lösungen gefundenen bewirkt, was seine Ursache in der in alkoholischen Lösungen eintretenden Bildung eines unlöslichen *Bleisaccharats* haben kann. — Hierzu schrieb Pellet[2]) einige Bemerkungen, auf welche J. Weisberg[3]) erwiderte.

H. Leplay[4]) hat einen, *Osmometer* genannten *Apparat* construirt, welcher ermöglicht, die Schnelligkeit der Osmose jedes einzelnen in der Melasse befindlichen Stoffes für sich oder in der Melasse zu bestimmen, den Osmosefähigkeitsgrad der verschiedenen Melassen zu messen und den Einflufs der Dichtigkeit der in Osmose und Exosmose befindlichen Lösungen auf die Schnelligkeit der Osmose und auf den Zuckerverlust in den Exosmose-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 234 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 432 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 347 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 159 (Ausz.).

wässern erkennen zu lassen. Derselbe Apparat gestattet auch, den Einfluſs der Wärme, des Pergamentpapiers und des Wassers auf die Osmose festzustellen. — C. Scheibler[1]) bemerkte zu den theoretischen Erklärungen der Wirkungsweise des Pergamentpapieres Leplay's, daſs sich dieselben fast vollständig mit Seinen bereits früher[2]) gegebenen Erklärungen decken.

Nach L. Wollheim[3]) soll die Trennung des *Zuckers* der *Melassen* von den *Alkalien* auf *elektrolytischem Wege* in einem eigens construirten *Apparate* vorgenommen werden. Das Verfahren führt den Titel: Elektrolytisches Scheideverfahren nicht elektrolysirter Stoffe von einem Bestandtheil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen.

H. Claassen[4]) beobachtete eine *Schaumgährung* der *Nachproductfüllmassen* bei Verarbeitung schlecht aufbewahrter, theilweise angefaulter *Rüben*. Die Temperatur der stark hochgehenden Füllmasse war 87°; die Zusammensetzung derselben und des daraus gebildeten Schaumes war identisch, obgleich die Füllmasse alkalisch und der Schaum sauer reagirte. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde angenommen, daſs alkalische *Zuckersäfte* aus der Luft Sauerstoff absorbiren, der beim Sauerwerden (welches durch die Zersetzung eintritt) unter Schaumbildung zusammen mit der Kohlensäure entweicht. Als Gegenmittel wurde ein starker Zusatz von Soda oder Alkalien empfohlen.

E. O. v. Lippmann[5]) sprach die Ansicht aus, daſs die oben als *Schaumgährung* beschriebenen Erscheinungen nicht immer den nämlichen Ursachen entspringen. Die Schaumgährung ist keine wirkliche Gährung, sondern eine chemische Zersetzung des Zuckers, beziehungsweise seiner Abbauproducte, deren Eintritt durch die Gegenwart gröſserer Mengen gewisser Nichtzuckerstoffe bedingt wird.

Derselbe[6]) beschrieb das Verfahren zur Gewinnung von *Traubenzucker* von Cords-Virneisel, nach welchem aus Stärke

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 159 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866. — [3]) Dingl. pol. J. 267, 319 (Patent). — [4]) Chem. Centr. 1883, 531 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 956 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 1073 (Ausz.).

oder Rohproducten, besonders Kartoffeln, unmittelbar durch Inversion mit verdünnten Säuren oder Auslaugen der zerkleinerten Rohstoffe mit säurehaltigem Wasser, nach Art des Diffusionsverfahrens Traubenzucker gewonnen wird. Bei den Raffinerieversuchen ergab es sich, dafs sich die Traubenzuckerlösungen von genügend hoher Reinheit ebenso auf Krystall versieden lassen, wie die Rübensäfte. Er studirte die Vergährbarkeit der Dextrosenachproducte an krystallisirtem Dextrosezucker (drittes Product der Fabrikation) und an reinstem, gewöhnlichem Stärkezucker. Der erstere ergab 16,69 Proc. Wasser, 0,82 Proc. Asche, Dextrose durch Reduction 81,24 Proc., durch Gährung 81,00 Proc., durch Polarisation 75,44 Proc.; der letztere 22,67 Proc. Wasser, 0,19 Proc. Asche, Dextrose durch Reduction 68,36 Proc., durch Gährung 68,58 Proc., durch Polarisation 119,84 Proc. Die Frage der Herstellung von reinem, krystallisirtem Traubenzucker hält Er in technischer Hinsicht als im Principe gelöst.

H. Müller-Thurgau[1]) schrieb eine längere Abhandlung über die *Edelfäule der Trauben*, in welcher Er die Reife der Trauben und die Edelfäule, die Lebensweise des Pilzes der Edelfäule, die inneren Veränderungen der Traubenbeere in Folge der Edelfäule und den Stoffwechsel des Edelfäulepilzes beschrieb, beziehungsweise untersuchte. Auf diese ausführliche Arbeit und deren Ergebnisse kann hier nur verwiesen werden.

Auch H. Müller[2]) besprach in einem Aufsatze die durch den *Botrytis cinerea* genannten Pilz hervorgerufene *Edelfäule* der *Trauben*. Dieser Pilz gelangt erst zur Zeit der Edelreife in die Beeren und bewirkt eine starke Verminderung der löslichen Stickstoffverbindungen im Safte, eine geringe Abnahme an Zucker und einen gröfseren Verlust an Säure, während zu gleicher Zeit eine Concentration des Saftes eintritt.

E. J. Millard[3]) untersuchte drei Sorten von *verfälschtem Most* und fand in denselben:

---

[1]) Landw. Jahrb., 17 (1888), 83. — [2]) Chem. Centr. 1888, 957 (Ausz.). — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 857.

	Spec. Gew.	Acidität als Weinsäure	Asche
A	1,074	0,91	0,042 Proc.
B	1,056	0,624	0,027 „
C	1,097	0,638	0,122 „

Diese Moste erwiesen sich als gefärbte Syrupe.

O. Cinelli[1]) hat mehrere Proben von *Bologneser „Negrettino"* untersucht und in denselben im Mittel 6,28 Prom. Acidität, 21,13 Proc. Extract und 0,38 Proc. Asche gefunden.

M. Giunti, M. Tortelli und C. Boschi[2]) haben ebenfalls zahlreiche *italienische Weine* analysirt.

C. Giannetti[3]) analysirte die auf der landwirthschaftlichen Regional-Ausstellung zu Siena prämiirten *italienischen Weine.*

P. Freda[4]) analysirte zahlreiche *italienische Weine*; besonders berücksichtigte Er hierbei die Menge des Alkohols und des Trockenextractes, sowie die Acidität und Farbenintensität der Weine.

M. Zecchini[5]) hat 13 *süfse Naturweine* auf polarimetrisch-optischem Wege untersucht und in denselben gleichzeitig den Totalzucker nach Fehling-Soxhlet bestimmt. In allen Fällen war die Menge der Lävulose gröfser, als die der Dextrose (Verhältnifs 1,14 bis 4,0 : 1). Hierin liegt ein Erkennungsmittel natürlicher Süfsweine.

E. Reichardt[6]) hat zahlreiche *Weine* (aus *Dalmatien*, *Jena*, dem *Rheingau*, *Rheinhessen*, der *Bayerischen Pfalz;* ferner *Nahewein* des Jahres 1884, *Moselweine* des Jahres 1885, *Wein* von *Afsmannshausen*, *Bordeaux* des Jahres 1884, *St. Estèphe* des Jahres 1884), sowie *gefälschte Weine* und *Aepfelweine* analysirt.

C. Amthor[7]) theilte die *Analysen* einer Anzahl *Weine* aus *Elsafs-Lothringen* vom Jahre 1886 mit[8]). Die mittlere Zusammensetzung der Weifsweine und die Zusammensetzung des Rothweines von Mittelweier in 100 ccm war folgende:

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 15, 421 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 532. — [3]) Daselbst, S. 518. — [4]) Daselbst 14, 57. — [5]) Chem. Centr. 1888, 235 (Ausz.). — [6]) Arch. Pharm. [3] 26, 292. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 364. — [8]) Vgl. JB. f. 1884, 1665.

	Mittlere Zusammensetzung der Weifsweine	Rothwein von Mittelweier
Extract	2,0689	2,8924 Proc.
Alkohol, Volum-Proc.	8,20	10,65 "
Alkohol, Gewichts-Proc.	6,59	8,75 "
Glycerin	0,5657	0,6854 "
Säure	0,6957	0,4575 "
Flüchtige Säure	0,0515	0,0552 "
Weinsäure	0,0177	0,0 "
Weinstein	0,1684	0,1010 "
Asche	0,2295	0,2802 "
Phosphorsäure	0,0383	0,0659 "
Stickstoff	0,0282	0,0732 "

W. Bischop und Ferrer[1]) untersuchten echte *Weine* des Jahres 1887 von den östlichen *Pyrenäen*, und zwar 1. Wein von Carignanrebe (Espira und Agly); 2. Carignan- und Granadarebe (Espira); 3. Alicante-Bouchetrebe (Espira und Agly); 4. Carignan- und Granadarebe (Vin de Salves); 5. Aramonrebe (Vin de Claira); 6. Jacquez- und Alicanterebe (Vin de Toreilles); 7. Aramonrebe (Vin de Toreilles); 8. Alicante-Bouchetrebe (Vin de Toreilles); 9. Jacquezrebe (Vin americain de Ponteilla); 11. Aramonrebe (Vin du Mas Delfau); 12. Carignanrebe (Vin de Cabestany); 13. Carignan- und Granadarebe (Vin de Cabestany); 14. Alicante-Bouchetrebe (Vin de Cabestany); und 15. Aramon- und Carignanrebe (Vin de Banguls des Aspus). Alle Weine, mit Ausnahme des unter 5. genannten, waren nicht gegypst. Die erzielten Resultate waren folgende:

[1]) Chem. Centr. 1888, 876 (Ausz.).

Nr.	Alkohol p. 100	Extract	Asche	Kalium-sulfat	Ablenkung (Polari-sation)	Zucker (reductions-fähig)	Acidität (H_2SO_4)	Weinstein	Weinsäure	Glycerin
		in einem Liter								
1.	10,5	20,60	2,44	0,596	+ 1,4°	0,88	4,04	1,73	1,11	4,90
2.	—	29,76	2,44	0,176	— 2,6°	7,23	4,35	1,88	0,96	8,80
3.	9,5	29,24	4,08	0,881	+ 0,4°	1,55	4,98	2,26	1,41	9,90
4.	12,3	24,84	2,08	0,271	+ 0,5°	1,14	4,48	2,21	0,99	7,40
5.	8,9	25,44	5,24	4,080	+ 0,4°	1,03	6,22	1,56	1,56	—
6.	7,0	22,76	2,92	0,457	0°	0,95	4,96	2,70	1,20	—
7.	8,6	20,24	3,00	0,284	+ 0,5°	0,98	4,35	2,21	1,53	—
8.	7,7	22,76	2,96	0,406	+ 0,3°	1,85	5,04	2,43	1,83	—
9.	11,0	35,48	4,76	0,827	+ 1,4°	2,17	6,22	2,31	2,10	—
10.	10,2	21,92	2,68	0,406	+ 0,3°	1,66	4,48	2,37	1,50	7,96
11.	10,4	20,16	2,44	0,949	+ 0,8°	1,19	5,35	2,59	1,59	—
12.	9,5	21,60	2,32	0,339	+ 0,4°	1,14	4,98	2,70	1,32	6,62
13.	11,6	23,26	2,28	0,542	+ 1°	1,32	4,36	2,26	1,14	7,75
14.	8,4	25,20	2,36	0,443	+ 0,3°	0,91	4,52	2,26	1,17	—
15.	8,8	21,80	2,60	0,813	0°	0,98	5,00	2,11	1,83	7,74

L. Rösler[1]) untersuchte drei *Moste* (I. grüne, lange Trauben, II. blauschwarze, grofse Trauben und III. dunkelrothe Trauben) und *Weifs*- und *Rothweine* aus *Bosnien* und der *Herzegowina*. Die Untersuchung der Moste ergab:

	I.	II.	III.
D^{14}	1,0696	1,071	1,0714
Saccharometeranzeige .	16,91 Proc.	17,22 Proc.	17,32 Proc.
Zucker nach Fehling .	15,80 „	15,16 „	16,20 „
Nichtzucker	1,11 „	2,06 „	1,12 „
Säure	8,1 Prom.	10,9 Prom.	7,0 Prom.

Die Weine enthielten:

[1]) Chem. Centr. 1888, 1518 (Ausz.).

	13 Weifsweine aus der Herzegowina Vol.-Proc.	Bosnische Weifsweine Vol.-Proc.
Alkohol	9,92 bis 16,71	8,5 bis 9,77
Extract	1,87 „ 4,21	1,72 „ 2,74
		(Rothweine 1,69 „ 2,55)
Freie Säure	0,42 „ 0,84	0,57 „ 0,69
(Rothweine 24	0,47 „ 0,92	Rothweine 0,7)
Glycerin (Rothweine	0,390 „ 0,958	„ 0,574 „ 0,7)
	0,853 „ 1,02	0,53 „ 0,62
Asche	0,154 „ 0,242	„ 0,141 „ 0,163
(Rothweine	0,144 „ 0,322	„ 0,147 „ 0,15)
Phosphorsäure	10,14 „ 28,5	der Asche
(Rothweine	4,2 „ 24,3	„ „)
Schwefelsäure (SO_3) (Rothwein	2,7 „ 5,2)	(im Wein) 21,9 Proc. Asche
Schwefelsäure (SO_3) im Mittel	3,9 Vol.-Proc.	

Das Verhältnifs zwischen 100 Thln. Extract und dem Stickstoff beträgt bei den bosnischen Weinen 0,987, 055 und 0,51, bei Rothweinen 0,886 und 0,816.

E. Mach[1]) hat eine Anzahl *Tyroler Weine* auf ihren *Kalkgehalt* untersucht und hierbei folgende Resultate erhalten:

Weine	Gramm Asche im Liter	Proc. Kalk in der Asche
Carmenet 1887	2,354	3,71
Teroldigo 1887	2,340	2,58
Burgunder 1887	2,210	3,70
Riesling 1887	1,370	7,88
Traminer 1887	1,450	6,18
Rother Specialwein 1887 (italienisch-tyroler Typus)	2,230	4,56
Rother Specialwein 1887 (deutsch-tyroler Typus)	2,150	4,27
Geringer Tischwein 1887	1,880	6,36
Weifser Specialwein 1887	1,506	7,08
Teroldigo 1885	2,600	4,23
Carmenet 1885	2,230	3,70
Burgunder 1885	1,926	5,08

[1]) Biederm. Centr. 17, 638.

Weine	Gramm Asche im Liter	Proc. Kalk in der Asche
Burgunder Casetti 1887	2,190	4,28
Nosiola Raoti 1887	1,770	5,07
Riesling 1883	1,750	4,90
Rametzer Burgunder 1886	3,020	3,91
" " 1886	2,398	4,58
" " 1885	2,718	3,90
Tyroler Burgunder 1886	4,498	3,83
Carmenet von Rametz I. 1886	2,426	4,12
" " " II. 1886	2,530	3,68
Schilcher " "	2,120	3,40
Burgunder 1886	2,080	5,75
Riesling 1881	1,890	7,93
Feiner Adelsberger von J. Dietzl in Meran	1,988	5,03

A. Bornträger[1]) besprach die vorgeschlagene Ermäfsigung der *Zucker*steuer in Italien, um die Anwendung des Zuckers in der italienischen *Oenologie* zu erleichtern, und fand, dafs dieser Vorgang dem Rufe der italienischen Weine im Auslande nur schaden könnte. Nach einem Vorschlage von Zechini[2]) soll der für önologische Zwecke dienende Zucker dadurch denaturirt werden, dafs man denselben mit 5 Prom. Weinsäure und Wasser in der Hitze invertirt und dann mit 0,5 Prom. Schwefelleber versetzt, worauf sich angeblich eine nicht klärbare Emulsion bildet. Bornträger hat nun gefunden, dafs es genügt, die Flüssigkeit zu erhitzen, mit Calciumcarbonat in der Hitze zu neutralisiren und durch ein einfaches Filter zu filtriren, um wieder einen klaren Syrup zu erhalten. Gegebenen Falles mufs man vor dem Filtriren etwas Tannin und Gelatine zusetzen, oder die Filtration über gereinigte Thierkohle vornehmen.

---

[1]) Giornale di Agricoltura Pratica 1888, 427, 464. — [2]) Giornale Vinicolo ital. 1888, 27.

F. Mengarini[1]) hat Seine Studien über die Anwendung der Elektricität bei den Weinen[2]) fortgesetzt und hat nunmehr die *Vorrichtung* zur *Elektrisirung* des *Weines* in *Fässern* beschrieben. Der Vorgang des Elektrisirens des Weines äufsert eine werthvolle antiseptische Wirkung, befördert die Klärung des Weines und macht Bodensätze völlig wirkungslos, so dafs derselbe auch im trüben Zustande versendet werden kann.

G. Baumert[3]) hat nunmehr[4]) in allen untersuchten *Weinen* deutscher, französischer oder spanischer Abkunft ausnahmslos *Borsäure* nachweisen können und hat diese Substanz auch in den Blättern, Ranken, im Rebholz, in den Weinbeeren und Traubenstielen sächsisch-thüringischer Weinstöcke, in Naumburger Mosten des Vorjahres und in Blättern wie Rebholz verschiedener Weinsorten aus der Freiburger Gegend aufgefunden. In Folge dessen hält Er gleich M. Ripper[5]) und P. Soltsien[6]) die Borsäure für einen normalen Bestandtheil der Naturweine.

Auch P. Soltsien[7]) hat gefunden, dafs die *Asche* verschiedener, ganz unzweifelhaft echter *Weine* in geringer Menge *Borsäure* enthält und dafs demnach der Nachweis dieser Säure noch keineswegs darauf hindeutet, dafs der betreffende Wein zum Zwecke des Conservirens mit Borsäure oder einem Gemisch derselben mit Salicylsäure versetzt worden ist.

L. Weigert[8]) schrieb eine längere Abhandlung über die *stickstoffhaltigen Bestandtheile* des *Weines*, in welcher Er hauptsächlichst die geeignetsten Methoden zur Bestimmung dieser Körper, sowie deren Bedeutung, Verhalten und Zusammensetzung besprach. Auf diese eingehende Arbeit kann hier nur verwiesen werden.

A. Vigna[9]) fand in 74 *Naturweinen* 1,60 bis 3,25 g Asche (im Mittel 2,40 g) im Liter. Enthält ein Wein mehr als 3,5 Prom.

---

1) Chem. Centr. 1888, 956 (Ausz.); Staz. sperim. agrar. ital. 14, 670 (Ausz.); Gazz. chim. ital. 18, 162. — 2) JB. f. 1887, 321. — 3) Ber. 1888, 3290. — 4) Vgl. JB. f. 1886, 2131. — 5) Weinbau u. Weinhandel, Organ des deutschen Weinbauvereins, Nr. 36, 1888. — 6) Pharmaceutische Zeitung 33, Nr. 42, 312; Nr. 90; vgl. auch den folgenden Auszug. — 7) Chem. Centr. 1888, 956 (Ausz.). — 8) Daselbst, S. 1518 (Ausz.). — 9) Daselbst, S. 236 (Ausz.).

Asche, so liegt der Verdacht vor, dafs der Wein gegypst war. Aufserdem bestimmte Er in diesen Weinen die totale, die in Wasser lösliche Alkalinität (beide auf Gramme K_2CO_3 in 1000 ccm berechnet) der Asche, das Kaliumditartrat nach Berthelot und Fleurieu[1]), und berechnete ferner auch aus der löslichen Alkalinität (als K_2CO_3 genommen) das Ditartrat. Im Maximum und Minimum ergab sich: 3,35 bis 1,60 Asche, 2,880 bis 0,963 Prom. totale und 2,188 bis 0,747 Prom. lösliche Alkalinität und 5,830 bis 1,900 Prom. berechnetes und 4,890 bis 0,470 Prom. gefundenes Ditartrat. Gegypste Weine zeigen neben hohen Aschengehalten sehr geringe lösliche Alkalinität und enthalten sehr wenig Weinstein.

F. Sestini[2]) fand in einem *Weine unterschwefligsaures Natron.* Dieses Salz ist weniger als Conservirungsmittel geeignet als das *Calciumsulfit*, welches letztere jedoch ebenfalls, am besten unter Zusatz von etwas Weinstein, nur für gewöhnliche, rasch zu consumirende Weine in beschränkter Menge anzuwenden ist.

Nach Versuchen von Velicogna[3]) zerstört ein Zusatz von *Calciumsulfit* zum *Wein* die Fermente oder hindert deren Entwickelung nur dann, wenn der Wein reich an Säuren ist. Angenehm schmeckende, feine, säurearme Weine werden durch diesen Zusatz nicht geschützt. In allen Fällen bleibt die Wirkung nur so lange erhalten, so lange noch unzersetztes Calciumsulfit vorhanden ist.

E. Comboni[4]) hat Versuche über das von Hugounenq vorgeschlagene Verfahren des Ersatzes des *Gypsens* der *Weine* durch Zusatz von *Calciumphosphat*[5]) angestellt, welche ein für dieses Verfahren günstiges Resultat ergaben.

Bergeron, Brouardel und A. Gautier[6]) haben einen Bericht über Ihre Untersuchungen in Bezug auf den Ersatz des *Gypsens der Weine*, durch das Klären derselben mittelst Calciumphosphat, Calciumtartrat und andere vorgeschlagene Mittel, an die Académie de Médecine erstattet. Danach sind vom hygie-

---

1) JB. f. 1863, 710. — 2) Chem. Centr. 1888, 620 (Ausz.). — 3) Daselbst, S. 1072 (Ausz.). — 4) Daselbst, S. 432 (Ausz.). — 5) JB. f. 1887, 2647. — 6) Monit. scientif. [4] 2, 1082.

nischen Standpunkte die Methoden des Klärens unter Zusatz von Calciumphosphat (*Phosphatage*) oder von Calciumtartrat (*Tartrage*) vollkommen zulässig. Erstere Methode wurde von J. Hugounenq, letztere von A. Calmettes als Ersatz des Gypsens der Weine vorgeschlagen. Beide Methoden haben den Vortheil, den Alkohol im Weine anzureichern, die Lebensthätigkeit der Weinhefe zu unterstützen und die Entwickelung der schädlichen Organismen zu verhindern.

Carpené[1]) bestimmte die Löslichkeit einiger *Metalle* in einem *Rothweine* mit 0,62 Proc. Acidität, 12,5 Proc. Alkohol und einer Farbenintensität von 9,741 Labillardière. Von den in Blechformen 192 Stunden eingetauchten Metallen wurde am stärksten Eisen, dann der Reihe nach abnehmend verzinntes Eisen, Kupfer, verzinntes Kupfer und Nickel angegriffen. Unverändert blieben versilbertes Kupfer, Silber, Platin und Gold. Von den vier erstgenannten Metallen wurde auch der Geschmack des Weines verändert; Eisen, verzinntes Eisen und verzinntes Kupfer machten den Wein trübe und veränderten seine Farbe.

E. Pollacci[2]) besprach in einem längeren Aufsatze die *Peronospora* des *Weinstocks*, sowie die billigste und rationellste Art, sie zu bekämpfen, und theilte diesbezügliche neue Versuche mit. Danach ist die wässerige Lösung von *Kupfersulfat* (in der Stärke von höchstens 2,5 Prom.) das sicherste und bequemste Mittel gegen die Peronospora; das von der Pflanze aufgenommene Kupfer wird bei der Gährung des Weines als Tartrat in die Trester oder die Hefe übergeführt, welcher Vorgang noch durch die zunehmende Alkoholbildung befördert wird. Gleichzeitig entsteht auch etwas Schwefelkupfer. Bei der Herstellung der Kupfersulfatlösung ist auch das zu verwendende Wasser zu berücksichtigen und nöthigenfalls schwach anzusäuern. Gegen *Oïdium* ist das wirksamste Mittel der Schwefel allein, also nicht im Gemisch mit Kupfersulfat. Bei gleichzeitiger Bekämpfung beider Parasiten ist nie ein gleichzeitiger Gebrauch von Schwefel und Kupfersulfat rathsam, sondern diese Mittel müssen getrennt in gewissen Zeit-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1450 (Ausz.). — [2]) Daselbst.

räumen verwendet werden. Die sogenannte *„poltiglia bordelese“* [1]) (Bordeauxschlamm, ein Gemisch von Kalkbrei mit etwas Kupfersulfat), sowie die *„aqua celeste“* (Andoynaud's Flüssigkeit) [2]) sind wenig wirksame Mittel.

Nach G. Cugini [3]) beeinflufst von den bei der *Peronosporakrankheit* des *Weinstockes* angewendeten Mitteln, *Kalkmilch* und *Kupfersulfat* [4]), nur ersteres die Zusammensetzung des Mostes und *Weines.* Die durch den Kalk hervorgerufenen Uebelstände bei der Gährung des Mostes und in Bezug auf die Haltbarkeit der Weine können durch Zusatz von 200 bis 250 g Weinsäure pro Hektoliter Most verhütet werden. Das Kupfersulfat ist ohne Einflufs auf Most und Wein; die in letzterem zurückbleibenden Kupfermengen sind sehr gering und unschädlich.

G. Briosi [5]) hat vergleichende Versuche mit Mitteln zur Bekämpfung der *Peronospora* des *Weinstockes* ausgeführt. Danach schützen *Kupfervitriol*lösungen von 1 bis 2 Prom. die Reben vollständig. Gute Resultate wurden auch erhalten mit pulverförmigen Gemischen von Schwefel mit $1^1/_2$, 2 und 3 Proc. Kupfervitriol; in diesen Mischungen wirkte der sogenannte „saure Schwefel“ nicht stärker, als der gewöhnliche Schwefel. Sehr starke Kalkmilch (20 procentig), mit Rufs gemischt, gab nahezu ebenso gute Resultate, wie die Kupferpräparate. Lösungen von 1 bis 5 Prom. Nickelsulfat tödten die Peronospora, ohne schädliche Wirkungen zu äufsern.

F. Martinotti [6]) hat Versuche zur Vertilgung der *Peronospora* mit verschiedenen Mitteln ausgeführt. In Verwendung kamen hierbei Kalkwasser, schweflige Säure, *Kupfersulfat* allein oder gemischt mit Schwefel, *Ferrosulfat* und *Borsäure*lösung allein oder in Mischung mit Schwefel. Die Resultate mit Kalkwasser und schwefliger Säure fielen ungenügend aus, während die übrigen Mittel sich mehr oder weniger günstig verhielten. — P. Freda [7]) hat ebenfalls Versuche mit Kupfersalzen in fester

---

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 2648. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2562 f. — [3]) Chem. Centr. 1888, 532 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2648. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1073 (Ausz.). — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 14, 20. — [7]) Daselbst, S. 309.

oder flüssiger Form, allein oder gemischt mit Schwefel, Ammoniak oder Kalk als Mittel gegen die *Peronospora* ausgeführt. Die besten Resultate wurden mit der sogenannten „*aqua celeste*", dargestellt aus 250 g Kupfersulfat, 250 ccm Ammoniak von 22° Bé. und 50 Liter Wasser, erhalten.

J. Dufour und E. Chuard[1]) haben Untersuchungen ausgeführt über den Einfluſs des *Schwefelns* der *Weinstöcke* auf die Qualität der Ernte. Dieselben ergaben, daſs die Moste, von nicht geschwefelten Weinstöcken herrührend, ärmer an Zucker sind als jene, welche von Weinstöcken herstammten, die mit der Mischung von Bordeaux behandelt waren. Dem entsprechend war auch der aus ersterem Moste gewonnene Wein ärmer an Alkohol. Auch enthält der Wein von mit Schwefel behandelten Weinstöcken mehr Trockenextract. Die Bestimmung der freien Säuren in den geschwefelten und nicht geschwefelten Weinen aus verschiedenen Gegenden ergab ganz entgegengesetzte Resultate.

G. Papasogli[2]) führte Versuche über die Anwendung der *Kupfersalze* auf die *Weinstöcke*[3]) aus; Er fand, daſs Most aus Trauben von mit Kupfersalzen (gegen Peronospora) behandelten Weinstöcken sich stark kupferhaltig erwies, daſs dieser Most jedoch einen Wein ergab, in welchem nur 0,005 g Kupfersulfat im Liter enthalten war. Bei der Analyse wurde das Kupfer auf elektrischem Wege abgeschieden. Er fand ferner Spuren von *Kupfer* in den *Blättern* von *Weinstöcken*, die nicht mit Kupfersalzen behandelt waren, ferner in den *Blättern* und *Früchten* der *Feigen-* und *Pflaumenbäume*. In 1 kg schwarzer Trauben wurde 0,0035 g und in 1 kg Trester 0,0015 g Kupfer gefunden. Das directe Verfüttern solcher Trester, sowie der unter den mit Kupfersalzen behandelten Weinstöcken wachsenden Kräuter ist nicht rathsam und sollten diese Producte nur als Düngemittel dienen.

F. Sestini und O. Tobler[4]) besprachen die Schädlichkeit des höchstens $^1/_4$ mg per Liter betragenden *Kupfergehaltes* des

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 20, 189 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1888, 234 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2648. — [4]) Staz. sperim. agrar. 14, 379 (Ausz.).

Weines [1]) von Weinstöcken, die mit Kupfersalzen behandelt worden waren; Sie kamen zu dem Schlusse, dafs einem so geringen Kupfergehalte kein schädigender Einflufs zugeschrieben werden kann.

M. Zechini [2]) berichtete über den Nachweis des *Kupfers* auf den Blättern und *Trauben*, in den Mosten, *Weinen* und anderen *Producten* der *Weinbereitung* [3]). Zur Untersuchung wurden nur solche Pflanzentheile und Producte herangezogen, die aus mit pulverförmigen Kupferpräparaten behandelten Weinbergen herstammten. Das Kupfer wurde zunächst aus der salpetersauren Lösung der Asche mittelst Elektrolyse abgeschieden und dann in Salpetersäure gelöst; die Lösung hiernach mit Ammoniak übersättigt und das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Die gewonnenen Resultate waren folgende: Zur Zeit der Ernte finden sich noch Kupferverbindungen auf den Blättern und Trauben abgelagert; der gröfste Theil des Kupfers wird bei der Gährung abgeschieden; die im Weine verbleibenden Mengen dieses Metalles sind zu klein, um schädlich wirken zu können.

E. Comboni [4]) kam auf Grund Seiner chemischen Untersuchungen über die *Weine* aus *Trauben*, die mit *kupfer*haltigen Schutzmitteln gegen die Peronospora behandelt worden waren, zu folgenden Schlüssen: 1. Hört die Gährbewegung im Moste auf, so ist auch die Ausscheidung des Kupfers beendigt, oder sie läfst wenigstens stark nach; läfst man 2. den Most ohne die festen Traubentheile vergähren, so verbleibt mehr Kupfer im Weine als im entgegengesetzten Falle, doch bleibt nach dem zweiten Abziehen der Weine auch im ersteren Falle nur sehr wenig Kupfer gelöst; 3. sämmtliche Weine enthalten mehr Kupfer vor dem zweiten Abziehen als nach demselben.

G. F. Bisset [5]) veröffentlichte Seinen Bericht an die Phylloxera-Commission über die vergleichenden Versuche der *Bekämpfung* der *Phylloxera* mit der von Balbiani vorgeschlagenen

1) Vgl. JB. f. 1887, 2648. — 2) Chem. Centr. 1888, 237 (Ausz.). — 3) JB. f. 1887, 2648. — 4) Chem. Centr. 1888, 875 (Ausz.); Staz. sperim. agrar. 14, 378 (Ausz.). — 5) Compt. rend. 106, 247.

Mischung. Danach ist das Anstreichen der Stecklinge mit dieser Mischung zulässig; das Eintauchen derselben in die Mischung kann nicht in die Praxis aufgenommen werden.

A. Bornträger[1]) schrieb einen längeren Aufsatz über die *Verwerthung* der *Weinrückstände* in Italien.

Auf Grund der Beschlüsse der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie vom 7. August 1886 zur Organisation einer *Weinstatistik für Deutschland*, wurden in der Zeitschrift für analytische Chemie[2]) die ersten diesbezüglichen Zusammenstellungen für Weine der Jahre 1886 und 1887 von neun Weinbaubezirken veröffentlicht.

Elsner[3]) hielt auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie in Hannover einen Vortrag über *Cognac* und stellte den Antrag, dafs nur das als Cognac anerkannt werde, was den Bestimmungen der Pharmacopoe entspreche; alles Uebrige ist als Kunst- oder Façoncognac zu bezeichnen.

W. Sonne[4]) untersuchte *Johannisbeer-* und *Stachelbeersäfte* aus dem Jahre 1886 und die aus denselben, unter Zusatz von Wasser und Zucker bei der Gährung erhaltenen *Weine*. 100 ccm der Säfte enthielten:

	Zucker	Aepfelsäure = Weinsäure
		Proc.
Saft rother Johannisbeeren (grofse, rothe Fruchtbeeren) . .	4,61	1,99 = 2,23
Saft rother Johannisbeeren (mittelgrofse, späte Beeren) . .	6,99	2,14 = 2,40
Saft weifser Johannisbeeren . .	5,57	1,83 = 2,04
„ reifer Stachelbeeren . . .	7,25	1,39 = 1,55

Die Analyse der Weine ergab:

---

[1]) Giornale di Agricoltura Pratica 1888, 492, 562, 598, 689. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 27, 729. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 380. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1536 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 424 (Ausz.).

	Spec. Gewicht	Alkohol Proc.	Extract Proc.	Asche Proc.	Aepfel-säure Proc.	Zucker Proc.	Glycerin Proc.
Weifser Johannisbeerwein	1,0255	11,74	11,06	0,29	1,01	8,37	0,2254
Rother Johannisbeerwein I. Qualität	1,0277	9,95	11,39	0,21	0,92	9,09	0,4034
Rother Johannisbeerwein II. Qualität	1,0611	9,37	20,20	0,39	1,09	16,88	0,2011
Stachelbeerwein	0,9971	12,30	3,93	0,21	0,95	1,89	0,4561

Nessler[1]) schrieb einen Aufsatz über die Grundsätze für die Bereitung und Pflege des *Obst-* und *Beerenweines.*

F. Farsky[2]) hat aus entkernten Holzäpfeln aus der Gegend von Tabor in Böhmen einen *Apfelwein* gewonnen und denselben untersucht. Das specifische Gewicht des Weines betrug bei 17,5° 1,00796; die procentische Zusammensetzung war folgende:

Wasser, Kohlensäure und Aetherarten	88,9762
Alkohol	6,9996
Traubenzucker	0,5508
Rohrzucker	0,0511
Aepfelsäure	0,4688
Essigsäure	0,0258
Stickstoffhaltige Substanzen	2,7522
Asche	0,1651
Nichtbestimmte Stoffe	0,0104

100 Thle. Asche enthielten:

Kieselsäure	1,3940
Chlor	9,6970
Schwefelsäure	9,0303
Phosphorsäure	2,7880
Kali	34,6667
Natron	28,4242
Kalk	9,7576
Magnesia	2,7880
Eisenoxyd, u. s. w.	3,6364

G. Jacquemin[3]) berichtete über *Saccharomyces ellipsoïdus* und dessen Anwendung zur industriellen Gewinnung eines *Gerstenweines.* Danach ändert sich die elliptische Hefe nicht, gleichgültig ob dieselbe einer mit Weinstein versetzten Gerstenwürze oder einer Bierwürze zugesetzt wird. Aus ersterer Würze konnte mit dieser Hefe ein wirklicher Gerstenwein gewonnen werden, der nachstehende Zusammensetzung zeigte:

1) Biederm. Centr. 17, 848. — 2) Daselbst, S. 850. — 3) Compt. rend. 106, 643; Monit. scientif. [4] 2, 581; Bull. soc. chim. [2] 49, 674.

Trockensubstanz in 1 Liter	60 g
Asche in 1 Liter (darunter 0,50 Phosphorsäure)	3 „
Alkoholgrade	6°
Alkohol	4,80 Proc.
Zucker	1,00 „
Dextrin	3,00 „
Albuminoïde und unbestimmte Substanzen	1,28 „
Glycerin	0,20 „
Bernsteinsäure	0,04 „
Essigsäure	0,02 „
Weinstein	0,25 „
Mineralbestandtheile der Gerste	0,23 „
Wasser	89,18 „

Aus einem längeren Berichte von A. Morgen über *Fortschritte in der Spiritusfabrikation* [1]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Von der Ansicht ausgehend, dafs die *Melasse Spaltpilze* enthält, welche Zucker zerstören und zur Bildung flüchtiger Fettsäuren Veranlassung geben, empfahl G. Czeczetka das Dämpfen der mit $^1/_3$ ihres Volumens an Wasser verdünnten und mit so viel Schwefelsäure versetzten Melasse, dafs 100 ccm der angesäuerten Melasse 1 ccm Normalnatron zur Neutralisation gebrauchen. — F. Schütt hat interessante Untersuchungen über die *Athmung des Malzes* auf der Tenne ausgeführt, auf welche hier jedoch nur verwiesen werden kann. — Versuche von Heinzelmann bestätigten die Ansicht Delbrück's, dafs beim *Dickmaischverfahren* die Temperatur nicht zu hoch gehalten werden darf. — Foth erörterte die Frage: Wie weit sollen *Dickmaischen vergähren*? Danach giebt die in der Praxis übliche Bestimmung der scheinbaren Vergährung vielfach zu Täuschungen Anlafs; es gelingt auch, den scheinbaren Vergährungsgrad auf dem Wege der Rechnung zu ermitteln. — Schrohe theilte die Beobachtung mit, dafs *Schaumgährung* durch Vermehrung des üblichen Hefequantums auf das Zwei- bis Dreifache verschwindet. — Ueber den Einflufs der *Kohlensäure* auf *Gährung* und *Hefebildung* hat sich zwischen Foth und E. C. Hansen eine Discussion entsponnen. — Holderer hat beobachtet, dafs die *Bewegung* der *Hefezellen* während der *Gäh-*

[1]) Dingl. pol. J. 267, 521; 268, 91, 126, 178, 270; 269, 272, 324, 422.

rung eine grofse Wirkung auf den ganzen Verlauf der Gährung ausübt. — J. Thausing hat vergleichende *Gährversuche* ausgeführt; Er kam zu dem Schlusse, dafs indifferente Körper (Stärkemehl) nicht erhöhend auf die Vergährung wirken. Hierzu machte Foth einige Bemerkungen. — M. Hatschek schlug in einer Arbeit über die Anwendung der *Milchsäure* in der *Spiritus-* und *Prefshefe*fabrikation vor, die Milchsäure durch Mineralsäuren und insbesondere schweflige Säure zu ersetzen, zu welchem Vorschlage R. Hempel einige kritische Bemerkungen machte. — Nach Mittheilungen von O. Durst ist die *Hefeausbeute* entschieden abhängig von der Qualität des Rohmateriales, insbesondere von dem Stickstoffgehalte desselben. — E. Holtz erhielt ein Patent auf ein Verfahren der *Reinigung von Rohspiritus* mittelst Fehling'scher *Kupferlösung* oder ähnlicher alkalischer Kupferlösungen. Danach werden die Alkoholdämpfe in die siedend heifse Kupferlösung eingeleitet, wodurch der Alkohol gar nicht angegriffen wird, die Fuselöle jedoch unter Bildung von Kupferoxydul zu den zugehörigen Fettsäuren oxydirt werden. — Aus einem von Andrae ausgeführten *Schlämpefütterungsversuch* mit Milchkühen ergab sich eine Steigerung des Milchertrages unter geringer Erhöhung des Fettgehaltes der Milch. — O. Reinke gab Vorschriften zur Bestimmung der Stärke mit oder ohne Hochdruck. Zur Bestimmung ohne Hochdruck dient folgendes Verfahren: 3 g der fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, auf 62,5° abgekühlt und mit 0,05 g nach Lintner[1]) bereiteter Diastase eine Stunde hindurch bei gleicher Temperatur der Zuckerbildung überlassen. Dann kühlt man nach dem Verdünnen mit Wasser, füllt auf 250 ccm auf, filtrirt, invertirt 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure (1,125 spec. Gewicht) $2^1/_2$ Stunden lang bei Siedhitze im Erlenmeyer'schen Kolben mit aufgesetztem Steigrohre, neutralisirt fast völlig mit Natronlauge, füllt auf 500 ccm auf und verwendet 25 ccm zur Reduction mit Fehling'scher Lösung. In Ermangelung von Diastase verwendet man 10 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz

---

[1]) JB. f. 1887, 2370 ff.

auf 500 g Wasser, sechs Stunden in der Kälte extrahirt). Unter Hochdruck wird die Stärke folgendermafsen bestimmt: 3 g der feinen Substanz werden im Metallbecher mit 25 ccm einprocentiger Milchsäurelösung und 30 ccm Wasser angerührt, mit einem Deckel bedeckt im Soxhlet'schen Dampftopf (oder in Lintner'schen Druckflaschen) $2^1/_2$ Stunden auf 3,5 Atmosphären erhitzt, mit 50 ccm heifsem Wasser versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und filtrirt; 200 ccm des Filtrates werden, wie oben angegeben, mit Salzsäure invertirt. — A. v. Asboth theilte ein neues Verfahren zur *Stärkemehlbestimmung* mit. Danach werden 3 g der Substanz mehrere Male mit kaltem Wasser angerieben und in einen Kolben zu 250 ccm gespült; der Kolbeninhalt wird auf 100 ccm ergänzt und eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm titrirte Barytlauge hinzu, verschliefst gut und schüttelt zwei Minuten lang gehörig durch. Dann füllt man mit Alkohol bis zur Marke auf. Nach zehn Minuten pipettirt man 50 ccm ab und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. — Windisch kritisirte diese Methode. — Ueber die *Bestimmung der Fuselöle im Trinkbranntwein* sprach Mayrhofer auf der sechsten Versammlung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie zu München. — Die Zeitschrift für Spiritusindustrie veröffentlichte die Vorschriften, welche die amtlichen Chemiker für die Prüfung des *Holzgeistes* und der *Pyridinbasen* als *Denaturirungsmittel* erhalten haben. — Windisch hat gefunden, dafs die *Milchsäure* sehr verbreitet ist und dafs die Entstehung derselben durchaus nicht an die Gegenwart von Organismen, speciell des Milchsäurefermentes, gebunden ist. — Lindner beobachtete, dafs *Pediococcus* in *Malzextractwürzen* eine starke *Milchsäure*entwickelung veranlafst und Hayduck hat bei der spontanen Gährung von Malzschrotmaischen eine beträchtliche *Milchsäuregährung* beobachtet. — J. Schrohe berichtete über Untersuchungen von Soyka, welche ergaben, dafs die *Gährung* unter gewissen Verhältnissen durch der Gährflüssigkeit zugesetzte feste Körper beschleunigt wird. — G. Bodländer und J. Traube fanden in verschiedenen *Branntweinen* im Allgemeinen einen

niedrigeren *Fuselgehalt* als 0,3 Proc. und brachten daher als Grenzzahl einen Fuselgehalt von 0,1 bis 0,15 Proc. in Vorschlag. — Dieselben[1]) haben ein Verfahren zur *Trennung* von Gemischen aus *Aethyl*- oder *Methylalkohol* mit *Wasser* von *Fuselöl* und *ätherischen Oelen* aufgefunden, welches in der Behandlung von Alkohol mit wässerigen Lösungen gewisser Salze und Basen, wie Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumhydroxyd, Natriumphosphat, Natrium-, Ammonium-, Magnesium- und Zinksulfat, Kali- und Ammoniakalaun, besteht; es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere die Beimengungen, die untere den gereinigten Alkohol enthält. — Salzer fand im *Weingeist Vanillin*[2]). — Laborde und Magnan haben Untersuchungen über die *Giftigkeit* der *höheren Alkohole* und der *künstlichen Bouquets* angestellt. Die meisten dieser Substanzen äufserten sehr nachtheilige Wirkungen; Furfurol rief epileptische Krämpfe hervor. — Windisch berichtete über den *antiseptischen Einflufs* der *Kohlensäure* auf die spontane Veränderung der *Malzwürze* nach Untersuchungen von Cuisinier. — Fokke erging sich über ein *thierisches Ferment*. Er beobachtete, dafs das Gewebe irgend eines Theiles eines frisch geschlachteten Thieres, in eine sterilisirte Flüssigkeit gebracht, im Stande ist, Zucker in Säure und Stärke in Zucker überzuführen. — Schoeckh führte Versuche über die Verarbeitung von *erfrorenen Kartoffeln* aus und Heim berichtete über vergleichende *Anbauversuche* mit verschiedenen *Kartoffelspielarten*. — Th. Morawsky und M. Glaser haben eingehende Versuche über die Wirksamkeit verschiedener *Malzarten* ausgeführt und sind zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Das Roggenmalz ist dem Hafermalz in Bezug auf zuckerbildende Kraft bedeutend überlegen; 2. das Weizenmalz übertrifft ebenfalls das Hafermalz und ist dem Roggenmalz mindestens gleichwerthig; 3. die zuckerbildende Kraft sorgfältig erzeugten Roggen- und Weizenmalzes steht gegen jene des Gerstenmalzes wenig zurück; 4. das Hafermalz hat eine geringere zucker-

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1418. — [2]) JB. f. 1885, 169, 1307 f., 1765, 1986, 2092.

bildende Kraft, als das aus anderen Getreidearten bereitete Malz; 5. das Maismalz, bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt, steht dem Hafermalze noch bedeutend nach. Ist das Maismalz dagegen bei hoher Temperatur gekeimt und sehr lang gewachsen, so nähert sich die zuckerbildende Kraft desselben derjenigen des Hafermalzes. — C. Hesse berichtete über das *Abbrennen* wenig concentrirter, entschalter *Maischen.* — Zur Bekämpfung der *Schaumgährung* empfahl J. E. Brauer den Zusatz von Roggen- und Haferschrot zu gleichen Theilen zur Maischmalzhefe, ferner die ausschliefsliche Verwendung von Hafermalz zur Hauptmaische, Zusatz der Hefe bei 31° und Abkühlung bis auf 14°. — Thausing hat die Einwirkung von *Malzmehl* und anderen Körpern auf den *Vergährungsgrad* untersucht und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Malzmehlzusatz zur Hefe wirkt erhöhend auf den Vergährungsgrad; 2. durch vorheriges Erhitzen (Abbrühen oder Kochen) wird die Wirkung des Malzmehles abgeschwächt, jedoch nicht aufgehoben; 3. Zusatz von Gerstenmehl wirkt ebenso wie Malzmehl erhöhend auf den Vergährungsgrad; 4. Zusatz von Reisstärke zur Hefe bleibt ohne Einwirkung auf den Vergährungsgrad, ebenso der Zusatz von Kühlgeläger und Spänen zur Würze. — Delbrück hielt einen interessanten Vortrag über die *Heferassen* im *Brennereibetriebe.* — E. J. Brauer gab ein Verfahren an zur Herstellung von *Kunsthefe*, welche in hoch concentrirten, aus stärkemehlhaltigen Stoffen hergestellten Branntweinmaischen eine reine alkoholische Gährung bewirkt. Dieses Verfahren bezweckt eine Tödtung oder Lähmung der Fäulnifsfermente durch Temperatursteigerung des Hefegutes nach der Zuckerbildung auf 75° und darüber und durch geringen Schwefelsäurezusatz zur angestellten Hefe zum Schutze vor Bacteriengährung. — Grote und Pinetta haben ein *Verfahren* zur *Entfuselung* und *Reinigung* von *Rohspiritus* oder *Maische*, welche den Rohspiritus enthält, angegeben. Dieses Verfahren besteht in der Anwendung des durch Glühen eines Gemisches von Kaliumnitrat und Magnesiumcarbonat erzeugten Productes, welches dem zu reinigenden Rohspiritus beim Destilliren zugesetzt wird. — Wepper und Lüders haben gefunden, dafs die *Untersuchung*

der *Pyridinbasen* (zur Denaturirung von Spiritus) mit Chlorcadmium sehr von der Beschaffenheit des letzteren abhängt. In zwei verschiedenen Proben von reinem Chlorcadmium fanden Sie 37,58, beziehungsweise 36,63 Proc. Chlor und 11,32, beziehungsweise 9,17 Proc. Wasser; nur jenes Chlorcadmium mit 36,63 Proc. Chlor und 9,17 Proc. Wasser gab die Pyridinbasenprobe in genügender Schärfe. — Nach Untersuchungen von Magerstein ist die antiseptische Wirkung der neuerdings empfohlenen *α-Oxynaphtoësäure* etwa fünfmal gröfser als die der Salicylsäure. — Lanson hat in den Producten der alkoholischen Gährung des Zuckers *Isobutylenglycol* gefunden. — A. von Asboth kam auf Grund Seiner Versuche zu dem Schlusse, dafs die *Getreide*arten keinen Zucker, weder Glykose noch Saccharose, enthalten, dafs vielmehr deren Auffindung der Anwendung schlechter Methoden zugeschrieben werden mufs. — Hierzu bemerkte Morgen, dafs Waas in einer grofsen Anzahl Weizenproben stets Zucker gefunden habe.

L. Lindet[1]) hat den Einflufs der *Gährungstemperatur* auf die Production *höherer Alkohole* bei den aus Roggen und Mais dargestellten Würzen studirt und folgende Resultate erhalten:

Gährungstemperatur	Rohalkohol	Höhere Alkohole	
	ccm	ccm	Proc.
32 bis 35°	675	3,9	0,58
25 „ 27°	1607	9,6	0,59
19 „ 21°	1834	9,9	0,54
8 „ 10°	1877	9,7	0,52

Broyer und Petit[2]) haben vorgeschlagen, den *Alkohol* vermittelst des nach einer Methode von Houseau[3]) erhaltenen *Ozons* zu *reinigen*, welches die den schlechten Geschmack bedingenden Oele zerstört oder verändert.

E. Reboux[4]) beschrieb die Verfahren zur *Reinigung von Alkohol*, beziehungsweise die directe Gewinnung von reinem

---

[1]) Compt. rend. 107, 182; Bull. soc. chim. 50, 164. — [2]) Chem. Centr. 1888, 620 (Ausz.). — [3]) Durch Inductionselektricität. — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1389.

Alkohol aus gereinigter Weinhefe von J. A. F. Bang und M. C. A. Ruffin [1]), Godefroy [2]) und P. F. Tettelin. Das Verfahren von Bang und Ruffin beruht auf der Extraction der schädlichen Fuselöle mittelst Petroleumkohlenwasserstoffen, bei An- oder Abwesenheit von freien Alkalien oder Hydroxyden der alkalischen Erden, aus dem 30grädigen Weingeist. Das Verfahren von Godefroy bezweckt die Veränderung der schädlichen Fuselöle, durch nach einander folgendes Behandeln des Weingeistes mit Zinkstaub und Hypochloriten. Das Tettelin'sche Verfahren beruht auf den Beobachtungen, dafs fuselfreier Alkohol nur aus filtrirten Würzen erhalten werden kann, dafs nur die elliptische Hefe einen guten Alkohol erzeugt und dafs die Weinhefe so langsam fermentirt, dafs es nicht möglich ist, auf ihre directe Einwirkung ein industrielles Verfahren zu gründen, dieselbe vielmehr aufserdem von krankheitserregenden Fermenten befreit werden mufs; demnach ist erst durch entsprechende Regeneration, Reinigung und Cultur der elliptischen Hefe ein Product zu erhalten, welches in filtrirten Würzen reinen Alkohol erzeugt.

Ch. Ordonneau [3]) schrieb eine Abhandlung über die Substanzen, welche den *Geschmack* des *Handelsalkoholes* ungünstig beeinflufsen, in welcher Er sich auf Seine früheren Arbeiten [4]) stützt. Zu erwähnen ist nur, dafs Er nunmehr zwei *Pyridinbasen* in den Handelsalkoholen, und zwar eine bei 177 bis 179° siedende und eine bei 190 bis 191° siedende Base, nachgewiesen hat, von welchen die niedriger siedende an Nicotin erinnert, die höher siedende ferner an Giftigkeit jener nichts nachgiebt.

M. Karcz [5]) fand, gleich wie Bauer [6]), in einem hochprocentigen *Melassespiritus Coniferylalkohol* [7]) und *Eugenol*. Hiernach ist es wahrscheinlich, dafs in den Rüben *Coniferin* [8]) vorkommt, welches sich bei der Gährung durch Fermente in Zucker und Coniferylalkohol spaltet; der Alkohol kann dann durch Reduction Eugenol liefern.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 2634 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2633 f. — [3]) Chem. Centr. 1888, 160 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 2135 f. — [5]) Chem. Centr. 1888, 813 (Ausz.). — [6]) Folgende Seite. — [7]) JB. f. 1885, 1766. — [8]) JB. f. 1885, 1308, 1310, 1763, 1766, 1802, 1986.

Auch E. Bauer[1]) hat bei der Destillation eines stark gefärbten, hochprocentigen *Melassenspiritus* mit einer Spur Schwefelsäure im Wasserbade ein grünes, öliges Phlegma erhalten, in welchem *Coniferylalkohol*[2]) und *Eugenol*[3]) sich vorfand. In Bezug auf das von Salzer[4]) beobachtete Vorkommen von *Vanillin*[5]) im Weingeist ist Bauer der Ansicht, dafs dasselbe aus dem Getreide stamme und die Intensität des Auftretens dieses Körpers im Weingeist mit der Art des Brennapparates zusammenhänge.

X. Rocques[6]) beschrieb eine *Untersuchungsmethode von natürlichen Branntweinsorten*. Danach destillirt man einen halben Liter Branntwein unter Benutzung des Le Bel-Henninger'schen Kugelaufsatzes und gewinnt derart neun Fractionen zu je 50 ccm. Jede erhaltene Fraction wird dann mit Fuchsin, Anilinacetat, concentrirter Schwefelsäure, Permanganat und ammoniakalischer Silberlösung geprüft, wofür specielle Vorschriften angegeben wurden. Für jede der fünf Reactionen erhält man eine Curve, deren Abscissen die Intensität der Reactionen und deren Coordinaten die einzelnen Fractionen bilden. Für die natürlichen Branntweinarten (Cognac, Kirschgeist, Cider, Whisky, Rum) kommen dann fünf charakteristische Curven zu Tage, welche von auf gleichem Wege aus künstlichen Branntweinen erhaltenen leicht zu unterscheiden sind.

B. Derham[7]) besprach die Mängel des in England üblichen Systems der *Spiritusbesteuerung* und die Mittel zu deren Behebung.

D. B. Dott[8]) hielt einen Vortrag über *denaturirten Spiritus*.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie[9]) wurde der Bundesrathsbeschlufs vom 21. Juni 1888 betreffend die *Denaturirung des Spiritus* mitgetheilt.

A. Bornträger[10]) besprach die *Denaturirung* des zu Industrie-, Haushaltungs- u. s. w. -zwecken dienenden *Spiritus*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 1451. — [2]) JB. f. 1875, 437. — [3]) JB. f. 1871, 623. — [4]) Dieser JB., S. 2807. — [5]) JB. f. 1871, 816; f. 1874, 520. — [6]) Bull. soc. chim. 50, 157. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 276. — [8]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 702. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 401. — [10]) Daselbst, S. 187.

und empfahl als allgemeines *Denaturirungsmittel Petroleum* (Brennöl).

Auch A. Schneider[1]) besprach die an ein *Denaturirungsmittel* für *Spiritus* zu stellenden Anforderungen und empfahl zu demselben Zwecke die Verwendung eines Zusatzes von 0,5 Proc. der zwischen 100 bis 200° siedenden Antheile des gewöhnlichen Brennpetroleums.

C. A. Crampton[2]) untersuchte zahlreiche amerikanische *Biere*, *Weine* und *Apfelweine*, sowie die Mittel zur Conservirung und Verfälschung dieser Getränke.

Aus einem längeren Berichte von C. J. Lintner[3]) über *Fortschritte in der Bierbrauerei* konnte Nachstehendes entnommen werden. O. Reinke fand in der hölzernen Wasserreserve einer Brauerei *Brunnenwasser* mit *Sarcina* in Zoogleen. — J. Hanamann hat 64 Sorten *böhmischer* und *mährischer Gerste* aus den Jahren 1884, 1885 und 1886 untersucht und in derselben einen mittleren *Stärke*gehalt von 67,09 Proc. und einen mittleren *Proteïn*gehalt von 10,86 Proc. gefunden. — Hayduck berichtete über eine in Gemeinschaft mit Foth und Windisch ausgeführte Untersuchung über den *Hopfen* und seine Bestandtheile. Es gelang Ihnen, im Hopfen drei verschiedene *Harze* nachzuweisen, ein hartes und zwei weiche. Die beiden weichen Harze sind selbst in geringer Menge im Stande, die *Milchsäuregährung* zu hemmen, während sie Pediokokkus oder Sarcina und ebenso Essigsäurepilz und Kahmpilz in ihrer Entwickelung nicht zu beeinträchtigen vermögen. Das feste Harz übt auch auf die Milchsäuregährung nur einen unbedeutenden Einfluſs aus. Die Harzdecke, welche nach beendeter Hauptgährung auf der Oberfläche des Bieres sich ausscheidet, enthält nur wenig eines schmierigen Harzes und besteht wahrscheinlich wesentlich aus Eiweiſskörpern. Auf Zusatz geringer Mengen Milchsäure wird der gröſsere Theil des Hopfenharzes aus der Lösung abgeschieden. Das fertige Bier enthält sehr viel weniger Harze und Bitterstoffe,

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 234 (Ausz.). — [2]) Am. Agric. Rep. 1887, 183. — [3]) Dingl. pol. J. 267, 38, 75, 410; 268, 564; 269, 78; 270, 135, 278, 323.

als in wässeriger Lösung enthalten sein können. — E. Chr. Hansen hielt einen Vortrag über *Hefe* und *Hefenreinzucht*. — P. Lindner beschrieb ein natürliches Vorkommen von *Askosporenbildung* in Brauereien. — Derselbe fand ein neues, in Malzmaischen vorkommendes, *Milchsäure* bildendes *Ferment*, welches dem Pediokokkus sehr ähnlich ist. Für dasselbe ist die Tetradenform besonders charakteristisch und wurde dasselbe als *Pediococcus acidi lactici* bezeichnet. Dieses Ferment bildet an Glaswandungen fest anhaftende, dünne Belege und entwickelt sich am besten bei einer Temperatur von 41°; bei 50° wird es in seiner Gährung und bei 62° jedenfalls schon in seiner Lebensfähigkeit beeinträchtigt. — R. Kayser fand in mehreren Proben von Stockheim'scher *Klärcellulose* neben Alkohol nicht unerhebliche Mengen von Salicylsäure. — C. Lintner beschrieb das *Farbmalz* und dessen Bereitung. — G. C. Holm besprach die Gefahren der *Inficirung* der *Bierwürze* bei Anwendung jener Vorrichtungen zur Kühlung und Lüftung derselben, bei welchen die Würze ungehindert mit der freien Luft in Berührung kommt. — P. Lindner führte eine Untersuchung über die *Askosporen* und ihre Beziehungen zur Constanz der *Heferassen* aus. Das Resultat der Versuche war, dafs die Nachkommen von sporenführenden Zellen bei drei Hefesorten vollständig in ihren Eigenthümlichkeiten mit der voraufgegangenen Generation in Uebereinstimmung blieben. Auch die Nachkommen verschiedener sporenführender Zellen je einer Hefe liefsen keine merklichen Unterschiede unter einander erkennen. — Derselbe hat an einer Pastorianusform und zwei leicht Sporen bildenden *Unterhefen*, unter sehr einfachen Bedingungen, eine directe, massenhafte Sporenbildung beobachtet. Wurden nämlich gröfsere Mengen dieser Hefen filtrirt und, auf dem Filter belassen, nur lose durch eine doppelte Lage Fliefspapier bedeckt, so zeigte sich nach drei bis vier Tagen die Bildung einer das Licht fast rein weifs reflectirenden Schicht. — Hansen gab einen Ueberblick über unsere bisherigen Kenntnisse von den *roth* und *schwarz gefärbten Sprofspilzen*. — H. Will berichtete über *Sporen*- und *Kahmhautbildung* bei *Unterhefe*. — Lindner beschrieb die Herstellung *gefärbter Hefe-*

präparate. — P. Lindner hat ein einfaches Verfahren zum Nachweise von *Mikroorganismen in der Luft von Gährungsbetrieben* angegeben, bei welchem Gelatinecylinder in Verwendung kommen. — C. Grönlund konnte als Ursache des bitteren, unangenehmen Beigeschmackes eines *Bieres* den *Sacch. Pastorianus* I. nachweisen. — E. C. Hansen hat die Koch'sche Methode der hygienischen *Untersuchung des Wassers auf Mikroorganismen* für die Zwecke der Bierbrauerei modificirt. — Windisch berichtete über die wechselnde Beschaffenheit des *Brauwassers* und die damit zusammenhängenden Betriebsstörungen; W. Johannsen über *mehlige* und *glasige Gerste.* — A. Schnell besprach ein *Sudverfahren* mit Laufenlassen der *Maische* über Feuer zwischen 50 bis 72°. — Krandauer machte Mittheilungen aus der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan über Verarbeitung von slovakischer und bayerischer *Gerste*, ferner über *Düngungsversuche bei Gersten.* — E. Wein hat *Münchener* und *Berliner Weifsbier* untersucht:

	Specifisches Gewicht	Wasser in Proc.	Alkohol Gew.-Proc.	Maltose in Proc.	Dextrin in Proc.	Stickstoff in Proc.	Asche in Proc.	Auf 100 ccm Bier verbraucht ccm Norm.-Alkali	Extract in Proc.	Extract der Stammwürze	Vergährungsgrad
Berliner Weifsbier . . .	1,0118	92,97	2,82	0,92	2,10	0,051	0,124	2,6	4,21	9,65	56,3
Münchener Weifsbier:											
von M. Schramm . . .	1,0162	90,52	3,75	2,04	2,13	0,056	0,143	1,65	5,73	12,95	55,7
„ G. Schneider u. Sohn	1,0159	90,81	3,57	1,53	2,64	0,061	0,112	1,90	5,62	12.49	[illegible]
„ Röckl	1,0140	91,11	3,72	1,36	2,23	0,048	0,108	1,75	5,17	12.34	[illegible]
Münchener Weifsbierbock:											
von M. Schramm . . .	1,0277	86,55	4,49	3,65	3,48	0,094	0,228	2,00	8,96	17,62	[illegible]
„ G. Schneider u. Sohn	1,0208	89,15	3,89	2,33	2,97	0,073	0,113	2,05	6,96	14,45	[illegible]

In der Versuchs- und Staatsbrauerei Weihenstephan wurden Versuche über die Anwendung von *flüssiger Kohlensäure* in der *Bierbrauerei* mit günstigem Erfolge durchgeführt. — A. Emmerling berichtete über Anbauversuche mit *Braugerste* in Schleswig-Holstein im Jahre 1887. — R. Braungart hielt einen Vortrag

über *Hopfentrichome*, beziehungsweise das *Lupulin.* — E. Wolff theilte Analysen von *Malzkeimen* und getrockneten *Biertrebern* mit; Er fand in Malzkeimen 22,75 bis 27,61 Proc. Proteïn, 1,87 bis 1,97 Proc. Fett, 13,17 bis 16,16 Proc. Rohfaser, 40,11 bis 47,53 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 5,88 bis 6,38 Proc. Asche und 5,26 bis 11,46 Proc. Wasser; in getrockneten Biertrebern 18,67 bis 22,69 Proc. Proteïn, 6,94 bis 8,21 Proc. Fett, 12,90 bis 19,06 Proc. Rohfaser, 37,28 bis 51,78 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 4,06 bis 4,87 Proc. Asche und 5,16 bis 9,91 Proc. Wasser. — Nach einem Verfahren von G. Langhans soll man zum *Schwefeln* und *Trocknen* des *Hopfens* die mit Luft verdünnte, und nach Bedarf erwärmte, schweflige Säure in beständigem Kreislaufe durch den Behälter führen, welcher vollständig mit Hopfen gefüllt ist, und die Säure alsdann wieder mit Luft verdrängen. — E. C. Hansen gab ein Buch heraus, welches in abgerundeter Form Seine bahnbrechenden Arbeiten und Untersuchungen aus der *Praxis der Gährungsindustrie* enthält. — G. Topf theilte einige Beobachtungen über die Reinzucht und Beurtheilung der *Bierhefen* mit. — P. Lindner veröffentlichte folgende Mittheilungen: Ueber einige *Gährversuche* mit *verschiedenen Hefen*; das *Langwerden* der *Würze* durch *Dematium pullulans*; die *Sarcina-Organismen* der *Gährungsgewerbe.* Auf diese Arbeiten kann hier nur verwiesen werden. — W. Schultze hat gefunden, dafs der *Biergeschmack* und der *Biergeruch* durch das Sonnen- oder Tageslicht im Kleinverkehre mit Bier zerstört werde. — S. Rohn und H. Wichmann haben Versuche über *Bierfiltration* ausgeführt. — L. Falkenau und W. Reese theilten folgende *Analysen amerikanischer Biere* mit:

	Spec. Gewicht	Alkohol Gew.-Proc.	Extract	Eiweifs	Zucker	Asche
Amerikanisches Lagerbier, von Battersall	1,018	4,83	5,41	0,74	1,52	0,28
Frederiksburger Lagerbier, von Falkenau u. Reese	1,0306	4,50	6,26	0,74	2,2	0,20

In 100 Thln. Asche fanden sich 52,40 Phosphorsäure und 2,24 Schwefelsäure.

W. M. Hamlet[1]) berichtete über die Gegenwart von *Fuselöl im Biere.* Um Fuselöl (besonders *Amylalkohol*) im Biere nachzuweisen, extrahirt man eine Gallone Bier mit 150 ccm Chloroform, wäscht das Chloroform mit Wasser und erhitzt es dann mit 5 g Kaliumdichromat nebst 2 g concentrirter Schwefelsäure sechs Stunden lang unter Druck bei 85°. Hierauf destillirt man ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, destillirt nochmals und kocht das Destillat eine halbe Stunde am Rückflufskühler mit Baryumcarbonat. Danach destillirt man das Chloroform ab, filtrirt den Rückstand, dampft das Filtrat ein und bestimmt in dem Rückstande Baryum und Chlor. Die Differenz zwischen dem gefundenen Chlorbaryum und dem Gesammtrückstande ergiebt die Menge des Baryumvalerianates. Nach dieser Methode arbeitend, fand Er in dem Bier von *Sydney* (Australien) 0,1 bis 0,5 Proc. Amylalkohol. Die Bildung des Fuselöles wird offenbar durch die bei der Gährung herrschende Temperatur, sowie durch den Zusatz von Zucker beeinflufst. Auf Grund von mit Thieren angestellten Versuchen hält Er die Anwesenheit von Fuselöl im Bier für gesundheitsschädlich.

P. Lindner[2]) beschrieb die *Sarcinaorganismen* der *Gährungsgewerbe.* In physiologischer Beziehung haben sich sämmtliche Arten als Säurebildner (für Milchsäure) erwiesen, besonders *Pediococcus acidi lactici.*

F. Fischer[3]) hat einen Aufsatz über die *Erzeugung* und *Verwendung von Kälte* geschrieben, in welchem Er hauptsächlich die diesbezüglichen Verhältnisse in der *Bierbrauerei* berücksichtigte.

J. Heron[4]) hielt einen Vortrag über die Anwendung des *Polarimeters* in der *Bierbrauerei.*

E. Prior[5]) untersuchte 41 *Gersten*proben in Bezug auf ihre Keimfähigkeit sowie ihren Gehalt an Wasser, Stickstoff, Asche, Phosphorsäure und Trockensubstanz. Auf die Resultate dieser Untersuchung kann hier nur verwiesen werden.

---

[1]) Chem. News 58, 81, 87. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 716 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 7. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 259. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 83, 84.

Derselbe[1]) untersuchte 17 *bayerische Malze* aus den Ernten des Jahres 1886 und fand in denselben 7,04 bis 11,04 Proc. Wasser, 68,49 bis 73,00 Proc. Extract, 0,27 bis 0,52 Proc. Milchsäure und ein Verhältnifs von Maltose zu Nichtmaltose, wie 1 : 0,31 beziehungsweise wie 1 : 0,68. Die Verzuckerungszeit schwankte zwischen 15 und 70 Minuten.

C. G. Zetterlund[2]) gab als Eigenschaften einer guten *schwedischen Malzgerste* an, dafs deren Wassergehalt im Durchschnitte 14 bis 16 Proc. nicht übersteigen darf, dafs die stickstoffhaltige Substanz in nicht gröfserer Menge als 10 bis 11 Proc. vorhanden sein darf und der Stärke- beziehungsweise Extractgehalt 60 bis 65 Proc. betragen soll.

O. Schanz[3]) gab in einer Abhandlung über *Malzuntersuchungen* praktische Winke, um über die Güte eines Malzes rasch ein Urtheil zu gewinnen. Hierbei wird hauptsächlichst auf die kurze Verzuckerungsdauer und die gute Färbung des Malzes Gewicht gelegt.

O. Reinke[4]) untersuchte zahlreiche Proben von *Malz* des Jahres 1888.

Nach Untersuchungen von E. C. Hansen[5]) sind einige der schlimmsten und allgemeinsten *Krankheiten* der *Biere*, wie unangenehme Geschmacksänderungen und Hefetrübung, nicht auf Bacterien, sondern auf gewisse *Hefearten* zurückzuführen. Die Stellhefe darf danach nur aus einer einzigen Art bestehen, nämlich aus der für die betreffende Brauerei günstigsten. Er empfahl daher, von Zeit zu Zeit Reinculturen von Hefe in Verwendung zu nehmen.

Derselbe[6]) hat gefunden, dafs es verschiedene *Bierhefearten* gebe und zwar nicht nur sogenannte wilde Hefearten, sondern auch wohl charakterisirte Ober- und Unterhefen, welche in den Brauereien eingeführt sind. Werden dieselben verschiedenen

[1]) Chem. Centr. 1888, 351 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 83 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1888, 350 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 433 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 715 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1888, 1190 (Ausz.); Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 168. — [6]) Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 187.

äufseren Einflüssen unterworfen, so können sie stark variiren; werden sie jedoch längere Zeit unter ursprünglichen Verhältnissen gezüchtet, so gehen sie wieder in ihren ersten Zustand über. So lange diese Hefen unter gleichen Umständen in den Brauereien cultivirt werden, zeigen sie nur geringe Schwankungen. Demnach kann man die in der Praxis vorkommenden Arten als constante ansehen. — Derselbe[1]) theilte ferner Seine Erfahrungen über das Probenehmen bei der praktischen *Untersuchung* des *Bieres* in den Lagerfässern rücksichtlich seiner Haltbarkeit mit.

C. Bach und C. Gottfried[2]) theilten, als Beitrag zum Studium wichtiger *Bier*sorten, folgende *Analysen* mit:

Biersorte	Alkohol	Extract	Dextrin	Stammwürze	Vergährungsgrad
Bass Pale Ale	6,058	5,35	1,512	17,00	69,36
Victoria Stout	5,356	4,90	1,302	15,14	68,61
Devenish Pale Ale . .	4,726	5,45	1,209	14,43	63,42
Guiness Stout	5,658	7,42	1,511	18,30	60,40
Tottenham Lager Beer	3,598	5,65	1,194	12,50	56,01
The finest London Cooper	5,027	5,87	1,301	15,50	63,14
Münchener Löwenbräu .	3,664	7,86	2,604	14,75	48,25
Pilsener bürgerl. Brauhaus	3,467	5,33	1,047	11,95	56,54
Münchener Leistbräu .	3,741	7,60	2,394	14,62	49,61
Culmbacher	4,181	9,71	3,114	17,60	46,27
Michelober (Dreher) . .	4,166	5,43	1,287	13,30	60,26

F. Kundrát[3]) theilte *Analysen* der *Biere* aus den *Pilsener* Brauereien mit. Die erhaltenen Werthe waren folgende:

Gattung	Dichte bei 15° C.	Gewichtsprocente				Ursprüngl. Extract	Vergährungsgrad
		Wasser	Extract Schulze	Alkohol	Asche		
Plzenecer (Alt-Pilsener) .	1,01208	92,62	4,52	2,86	0,164	10,12	55,3
Pilsener Actienbrauerei (Bockbier in Flaschen)	1,01539	89,95	5,96	4,09	0,234	13,80	56,8
Pilsener Actienbrauerei (Exportbier)	1,01456	89,30	6,00	4,70	0,258	14,96	59,9

[1]) Carlsberg Meddelelser 2 (1888), 192. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1540 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1520 (Ausz.).

L. Roesler[1]) fand unter 26 untersuchten *Bier*proben nur zwei *Malzextractbiere* frei von *schwefliger Säure*; dagegen enthielten diese zwei Biere Salicylsäure. Den höchsten Gehalt an schwefliger Säure, nämlich 0,204 g, im Liter zeigte ein *indisches Weifsbier* „Allsop's India Pale Ale". 25 Bierproben enthielten höchstens 3 g *Glycerin* im Liter, nur das Hoff'sche Malzextractbier enthielt im gleichen Mafse 68,5 g. Der Stickstoffgehalt der Biere schwankte zwischen 0,036 und 0,097 Proc. Abzugbiere besafsen einen Aschengehalt von 0,135 bis 0,183 Proc., Exportbiere einen solchen bis zu 0,25 Proc.; *Ale* enthielt 0,34 Proc., deutscher *Porter* 0,296 Proc. und Hoff'sches Malzextractgesundheitsbier nur 0,166 Proc. Asche. Während der Phosphorsäuregehalt der Asche der meisten Bierproben zwischen 30 und 40 Proc. schwankte, besafs Londoner *Pale Ale* 20,7 Proc., Münchener *Spatenbräu* 43 Proc. und diätetisches *Malzbier* von Strafsnicky 48 Proc. Phosphorsäure in der Asche. Bei vielen Bieren steht der Schwefelsäuregehalt im entgegengesetzten Verhältnisse zum Phosphorsäuregehalt; während die meisten Biere einen solchen von 1 bis 6 Proc. der Asche aufweisen, enthält die Asche von Pale Ale 20,8 Proc. Schwefelsäure. Der Gehalt an Kieselsäure in der Asche schwankt im Allgemeinen zwischen 6 und 14 Proc.

O. Reinke[2]) theilte die *Analysen* folgender *Biere* mit: I. *Exportbier*, blank, braungelb, wohl nur durch Farbmalz sich von II. unterscheidend; II. *Lagerbier*, blank, gelb; III. *helles Lagerbier*, blank, Spuren von Harz, Eiweifs und Hefe enthaltend; IV. *dunkles Bier*, dunkelbraun, gut moussirend, vollmundig, mit Spuren von Hefe; V. *Exportbier*, hellgelb, sehr blank, geringe Spuren Eiweifs und todte Hefe enthaltend, süfs schmeckend; VI. *Porter aus Chile*, dunkelgelbbraun, wenig Sediment von todten Hefen und Pediokokkus enthaltend; VII. *deutscher Porter*, braun, mäfsig Hefe und viel Pediokokkus enthaltend. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1475 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 354 (Ausz.).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Spec. Gewicht	1,0157	1,0156	1,0258	1,0252	1,0195	1,0124	1,0461
Scheinbarer Extract . .	4,09	4,06	6,448	6,515	5,05	3,237	11,7
Wirklicher Extract . .	5,95	5,70	8,173	7,726	6,75	5,16	12,9
Alkohol, Gew.-Proc. . .	4,07	3,95	4,43	3,17	4,00	4,19	3,18
Säure, als Milchsäure ber.	0,18	0,16	0,088	0,053	0,176	0,122	—
Maltose	1,26	1,49	2,44	2,97	2,10	1,05	—
Dextrin	2,42	2,27	3,43	2,54	3,68	2,38	—
Gesammtstickstoff . . .	0,0875	0,0726	0,0859	0,0907	0,0570	0,0695	0,099
Asche	0,231	0,209	0,26	0,221	0,187	0,229	—
Phosphorsäure	0,098	0,088	0,115	0,075	0,067	0,081	—
Stammwürze	13,77	13,30	16,55	13,81	14,40	13,22	18,77
Scheinbare Vergährung .	70,29	69,47	60,5	52,9	64,93	75,56	37,73
Wirkliche Vergährung .	56,86	57,14	50,63	44,05	53,13	60,96	31,27

C. Wein[1]) untersuchte *Münchener Weifsbier* (meist aus Weizenmalz hergestellt) und *Berliner Weifsbier* (hauptsächlichst aus Gerstenmalz gewonnen). Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berliner Weifsbier	Münchener Weifsbierbock		Münchener Weifsbier	
		I.	II.	I.	II.
Spec. Gew. d. kohlensäurefreien Bieres	1,0118	1,0140	1,0162	1,0277	1,0208
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	92,97	90,52	91,11	86,55	89,15
Alkohol	2,82	3,57	3,75	3,89	4,49
Extract	4,21	5,17	5,73	8,96	6,96
Stammwürze	9,65	12,34	12,95	17,62	14,45
Vergährungsgrad	56,3	55,0	58,1	49,1	51,9
Zucker	0,92	3,65	2,33	1,36	20,4
Asche	0,124	0,228	0,133	0,108	0,143
Eiweifsstoffe	0,32	0,59	0,46	0,30	0,38
Milchsäure, Gramme in 100 ccm . .	0,234	0,185	0,180	0,149	0,171

[1]) Chem. Centr. 1888, 351 (Ausz.).

W. Gerdes[1]) hat ein Verfahren zur Abscheidung von *Hopfenharz* und *verharztem Hopfenöl* bei der Darstellung von *Spiritus* aus Brauereiabfällen aufgefunden. Danach wird die aus den Abfällen erhaltene Maische, nachdem die Gährung 36 Stunden gedauert hat, für die letzten sechs Stunden derselben auf etwa 5° abgekühlt und die Hopfensamen- und Hopfenharzpartikelchen enthaltende dichte Decke entfernt. Der aus dieser Maische erhaltene Spiritus wird nach dem Rectificiren mit Wasser versetzt, auf etwa 1° abgekühlt und das abgeschiedene verharzte Hopfenöl daraus durch Filtration gewonnen.

A. Brunn[2]) hat gefunden, dafs bei Seinem Verfahren[3]) der Herstellung von *Peptonpräparaten* auch *Maltose* beziehungsweise *Maltosepräparate* erhalten werden, welche durch Einwirkung des Sauerteigfermentes auf die Stärkemehlsubstanzen des im Teig enthaltenen Mehles entstehen. Die Maltose geht mit dem Pepton in den wässerigen Auszug des gegohrenen Teiges über, und kann das Gemisch am besten zur Herstellung peptonhaltiger Maltosepräparate verwendet werden.

V. Marcano[4]) beschrieb die Herstellung des „*Yaraque*", eines gegohrenen Getränkes der Wilden des oberen Orinoco. Dasselbe wird aus der „*Cassave*" bereitet, welches letztere ein stärkemehlhaltiges Product ist und durch Zerreiben der Wurzel von *Maniok* mit Wasser gewonnen wird.

A. Schumann[5]) liefs sich ein Verfahren zur Darstellung eines dem arabischen Gummi ähnlichen, und wie dieses zu verwendenden, zuckerfreien *Dextrins* patentiren. Danach werden 200 Gew.-Thle. Stärkemehl mit 1000 Gew.-Thln. Wasser und 1 Gew.-Thl. Schwefel- oder Salpetersäure im Autoclaven bei 2 bis 3 Atmosphären Druck so lange gekocht, bis die kleisterähnliche Masse anfängt, dünnflüssig zu werden, worauf die Operation sofort unterbrochen und die vorhandene Säure abgestumpft wird. Hierauf wird die Masse unter einem Drucke von 3 bis 5 Atmosphären weiter gekocht, das erhaltene Product im Taylor-

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 421 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 386 (Patent). — [3]) JB. f. 1887, 2625 f. — [4]) Compt. rend. 107, 743. — [5]) Chem. Centr. 1888, 534 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 680 (Patent).

apparate von der Cellulose und den Salzen befreit, dann über Knochenkohle filtrirt und das Filtrat theils offen, theils im Vacuum bei 40° abgedampft. — Nach einem Zusatzpatente Desselben[1]) kann die Stärke auch mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und durch 24stündiges Stehenlassen mit Säure aufgeschlossen werden. Dann wird die Säure ausgewaschen und die Stärke trocken oder als dickflüssige Milch mit oder ohne Druck auf 160 bis 170° erhitzt.

J. Meyer[2]) berichtete über die Anwendung (speciell im Zeugdruck) gewisser *künstlicher Gummiarten*. Um aus *Alizaringummi* eine mehrere Wochen haltbare Lösung zu erhalten, löscht man 740 g Aetzkalk mit 3560 g Wasser, fügt 1900 g Glukose, die in 3800 g Wasser gelöst wurden, hinzu, giefst durch ein klares Sieb und rührt vor dem Gebrauche gut um. Von dieser Mischung fügt man 5 kg zu einer solchen aus 27 kg Alizaringummi mit 50 Litern Wasser, kocht 20 Minuten unter 1 Atmosphäre Ueberdruck und fügt Wasser bis auf 117 kg Gesammtgewicht hinzu. Bei Tanninfarben ist jedoch Gummi dem Alizaringummi vorzuziehen, da letzteres die Farben nicht vollkommen fixirt. Die *indischen Gummiarten*, welche selbst in warmem Wasser wenig löslich sind, kocht man im Autoclaven mit Wasser bei 1 Atmosphäre Ueberdruck während 30 Minuten.

T. A. Ellwood[3]) hielt einen Vortrag über *Gummi arabicum* und seine Ersatzmittel.

Im Moniteur scientifique[4]) wurde die *Fabrikation des Tofu*, der Milch der *Puff-Bohne* (Vicia faba), in Japan beschrieben. Diese Bohne wächst im Norden von China und am Himalayagebirge; sie enthält $^{1}/_{5}$ ihres Gewichtes an Fettsubstanzen und beinahe $^{2}/_{5}$ an stickstoffhaltigen Substanzen. In China wird dieselbe zur Oelbereitung ausgeprefst; die Prefskuchen dienen als Futtermittel oder zur Düngung des Bodens. In Japan macht man aus der Bohne *Shoyu* und *Miso* (Saucen) oder *Tofu* und *Yuba*. Die Fabrikation des Tofu besteht in dem Einweichen der

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 881 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 1191 (Ausz.). — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 339, 360. — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 368.

Bohnen in Wasser, Zermahlen derselben, Aufkochen und Filtriren des Breies.

M. Popow[1]) beschrieb das in Rufsland zur *Brot*bereitung hauptsächlichst verwendete *Weizen-* und *Roggenmehl*, sowie die Bereitung von Brot aus demselben, und untersuchte verschiedene Sorten von *russischem Brot.* Bei dieser Untersuchung erhielt Er folgende Resultate:

	Wasser	Acidität	Fett	Stickstoffhaltige Substanz	Asche	Zucker	Stärke, Dextrin, Gummi	Cellulose	Stickstoff in der Trockensubstanz
Weizenbrot (gezuckert) . .	28,09	0,16	1,64	10,50	1,00	2,29	56,23	0,19	2,338
„ (a. feinst. Sorte Mehl)	34,69	0,20	0,32	10,68	1,64	0,38	52,03	0,26	2,662
„ (ordinäres) .	39,01	0,65	0,50	12,65	1,56	1,92	42,65	0,93	3,315
Roggenbrot (der Städte) .	43,20	0,62	0,50	8,09	1,50	1,08	43,58	1,22	2,293
„ (vom Lande) .	36,00	1,01	0,67	7,66	1,60	1,49	49,81	1,64	2,040

H. Schreib[2]) theilte einige in der Praxis der *Stärkefabrikation* gemachte Erfahrungen über die Bestimmung und Prüfung der *Stärke* in Getreidearten und Werthschätzung der letzteren zur Stärkefabrikation mit.

J. König[3]) beschrieb die Unsitte des *Glasirens* der *Kaffeebohnen* mittelst Stärkezuckersyrup und untersuchte mit und ohne Zuckerzusatz gebrannten Kaffee. Die Untersuchung ergab:

Probe	Mit Zuckerzusatz gebrannt	Ohne Zuckerzusatz gebrannt
Wasser	4,41 bis 10,46	2,73 bis 3,14 Proc.
Auf Trockensubstanz berechnet:		
Aeufserlich den Bohnen anhaftende lösliche Stoffe . .	5,91 „ 7,72	4,15 „ 4,77 „
Davon Fehling'sche Lösung reducirend, als Dextrose berechnet	0,91 „ 1,49	0,19 „ 0,44 „
Gesammtmenge der in Wasser löslichen Stoffe	26,07 „ 28,12	21,81 „ 25,97 „
Fett (flüchtiges Oel = Aetherextract)	9,45 „ 12,62	12,06 „ 16,29 „

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 826. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 694. — [3]) Daselbst, S. 631.

Derselbe[1]) untersuchte einen aus Weizenmehl hergestellten *Kunstkaffee* und fand in demselben:

Wasser	5,14	Proc.
Stickstoffsubstanz (N × 6,25)	10,75	„
Fett (Aetherextract)	2,19	„
Stickstofffreie Extractstoffe	76,76	„
Holzfaser	3,96	„
In Wasser lösliche Stoffe	29,88	„
Asche	1,20	„

H. Deininger und C. Loesewitz[2]) gaben folgendes Verfahren zur Herstellung von *Kaffeeextract* an. Die zerkleinerten rohen Kaffeebohnen werden mit geeigneten Lösungsmitteln (Petroleumäther) entfettet, dann mit Wasser extrahirt; der Extract wird nun mit Kalk-, Magnesia- oder Strontianhydrat oder deren Saccharaten zur Entfernung des Dextrins und der Eiweifsstoffe behandelt, endlich filtrirt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ist dann bei einer bis 220° steigenden Temperatur der trockenen Destillation zu unterwerfen und die das Aroma des Kaffee's enthaltenden Dämpfe von Chlorcalcium aufzufangen. Durch Extraction des letzteren kann man die aromatischen Bestandtheile wiedergewinnen; dieselben werden dann mit dem gerösteten und durch Extraction und Eindampfen von zersetzten Salzen der alkalischen Erden befreiten Kaffeeextract vereinigt.

L. Legler[3]) hat bei der mikroskopischen Untersuchung verschiedener Sorten von *Cacaobohnen* beobachtet, dafs nicht nur die Schalen, sondern auch die Bohnen der Cacaofrucht Spiralgefäfse enthalten. Er führte auch eine Anzahl Holzfaserbestimmungen der Schalen und Bohnen dieser Frucht nach der Methode von Henneberg und Stohmann[4]) aus.

J. L. Shand[5]) hielt einen Vortrag über die *Thee-Industrie* auf *Ceylon.*

J. N. Zeitler[6]) untersuchte verschiedene Sorten von *schwarzem Pfeffer*, *weifsem Pfeffer*, *Piment* und *Paprika* und gelangte zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 630. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 771 (Patent). — [3]) Chem. Centr. 1888, 1627 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1885, 1827. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 625. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 510.

Bezeichnung	Wasser Proc.	Extract Proc.	Asche Proc.	In Salzsäure unlösliche Asche Proc.	In Salzsäure unlösliche Asche, auf Asche berechnet Proc.
Schwarzer Pfeffer . . .	12,05	13,22	7,34	1,86	25,35
" "	12,35	11,22	3,96	0,21	5,45
" "	10,79	12,48	4,82	0,45	9,53
" "	11,90	12,42	4,53	0,30	6,76
" "	12,48	10,41	3,73	0,10	2,75
" "	11,67	12,49	5,31	0,50	9,28
" "	12,29	12,96	5,16	0,40	7,85
" "	12,48	12,53	7,93	1,80	22,69
" "	11,95	13,93	6,02	0,62	10,33
" "	12,03	10,66	7,66	1,38	18,05
Weifser "	9,90	11,55	5,08	1,24	26,35
Piment	11,85	13,92	4,96	Spur	Spur
Paprika	7,25	28,27	7,40	0,39	5,20
"	9,55	36,39	6,10	0,39	5,07
"	5,90	30,81	7,11	0,47	6,71

E. Reichardt[1]) hat in verschiedenen Proben von *sauren Gurken* und von *Pflaumenmus*, welche in gereinigten Kupferkesseln zubereitet wurden, stets kleine Mengen von *Kupfer* nachgewiesen.

Th. Pfeiffer[2]) schrieb Bemerkungen über die Arbeit von Stutzer und Isbert[3]), betreffend die *Werthschätzung* der *Nahrungs-* und *Futtermittel*. Er kann sich insbesondere damit nicht einverstanden erklären, dafs nach diesem Verfahren die Cellulose nicht in Lösung gebracht wird und man dieselbe zu den für den thierischen Organismus werthlosen Stoffen wirft.

Cl. Richardson[4]) untersuchte eine Anzahl von Pflanzen,

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 79. — [2]) Chem. Centr. 1888, 488 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 115. — [3]) JB. f. 1887, 2322 f. — [4]) Am. Agric. Rep. 1887, 282.

welche als *Nahrungs-* und *Futtermittel* in Texas und Neu-Mexiko verwendet werden.

A. Pasqualini[1]) untersuchte zwei neue, unter den Namen *Biscotto* und *Miogene* empfohlene *Thierfuttermittel*; dieselben besafsen nachstehende Zusammensetzung:

	Biscotto	Miogene	
Wasser, bei 100° entweichend	8,600	13,300	Proc.
Fett	5,000	6,000	„
In Wasser lösliche Substanz	18,300	15,000	„
Proteïnsubstanz	22,801	18,960	„
Stärke	38,539	36,726	„
Cellulose	2,850	6,754	„
Asche	3,910	3,260	„
Proteïnstickstoff	3,6482	3,0336	„
Gesammtstickstoff	3,9150	3,3400	„
Phosphorsäureanhydrid in Procenten der Asche	17,0130	13,7510	„

A. Casali[2]) untersuchte ebenfalls zwei neue *Thierfuttermittel*, welche unter den Namen *Miogene* und *Galletta* in den Handel gebracht werden, und fand in denselben:

	Miogene	Galletta
Hygroskopisches Wasser	11,05	10,72
Organische Substanz	82,07	81,77
Gesammtstickstoff	4,20	3,98
Asche	6,88	7,51

E. Niederhäuser[3]) hat eine Anzahl *Futtermittel* auf ihren Nährwerth und ihre Verdaulichkeit geprüft. Die gewonnenen Resultate sind in folgenden zwei Tabellen ersichtlich gemacht:

Zusammensetzung der Futtermittel.

	Wasser	Reinasche	Rohfaser	Fett	Gesammt-Proteïn	Kohlehydrate
Weifse Topinambur-Stengel	70,60	1,18	7,89	0,24	0,77	19,32
„ „ -Blätter	74,75	3,99	2,25	0,89	3,55	14,57
„ „ -Knollen	80,98	0,99	0,67	0,13	1,76	15,47
Rothe „ -Stengel	65,28	1,28	9,14	0,21	1,15	22,94
„ „ -Blätter	76,00	3,02	1,88	0,73	3,75	14,62

[1]) Staz. sperim. agrar. 15, 428 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 429 (Ausz.). — [3]) Landw. Vers.-Stat. 35, 305.

	Wasser	Reinasche	Rohfaser	Fett	Gesammt-Proteïn	Kohle-hydrate
Rothe Topinambur-Knollen	81,35	0,91	0,72	0,12	1,70	15,20
Moharheu	5,08	8,75	32,08	2,28	6,92	44,89
Luzerneheu	3,29	8,09	30,77	1,89	19,71	36,25
Rofskastanie, Schalen	41,22	1,06	10,85	0,70	2,47	43,70
„ Kerne	46,88	1,38	1,48	3,49	4,38	42,39
Hirseschrot	13,22	2,76	7,73	3,63	12,99	59,67
Schrot von Serradella-Samen Nr. 1	14,42	3,39	23,50	9,34	23,44	25,91
„ „ „ „ 2	10,83	3,50	21,60	8,99	25,11	29,95
Getrocknete Biertreber Nr. 1	9,53	4,00	16,22	6,05	20,19	44,01
„ „ „ 2	9,78	3,85	16,87	6,77	22,97	39,76
„ „ „ 3	11,37	3,93	16,34	5,93	20,16	42,27
„ „ „ 4	11,87	3,84	15,81	6,88	20,78	40,82
„ „ „ 5	10,88	3,83	15,81	5,78	20,58	43,12
„ „ „ 6	10,37	4,17	18,14	6,34	21,73	39,25
„ „ „ 7	10,98	3,80	16,28	6,66	20,70	41,58

Gehalt der Futtermittel an Gesammtproteïn, Reinproteïn und verdaulichem Proteïn.

	Gesammt-proteïn	Reinproteïn	Amidkörper	Verdauliches Proteïn	Vom Gesammt-proteïn sind verdaulich Proc.
Weifse Topinambur-Stengel	0,77	0,77	—	0,50	65,0
„ „ -Blätter	3,55	2,96	0,59	3,29	92,7
„ „ -Knollen	1,76	0,89	0,87	1,63	92,6
Rothe „ -Stengel	1,15	1,15	—	0,85	73,9
„ „ -Blätter	3,75	3,32	0,43	3,49	93,1
„ „ -Knollen	1,70	0,96	0,74	1,56	91,8
Moharheu	6,92	6,92	—	5,24	75,7
Luzerneheu	19,71	12,26	7,45	17,40	88,3
Rofskastanie, Kerne	4,38	4,38	—	3,91	89,2
Hirseschrot	12,90	12,90	0,79	11,94	91,9
Schrot von Serradella-Samen Nr. 1	23,44	21,36	2,08	20,23	86,3
„ „ „ „ 2	25,11	20,90	4,21	22,81	90,8
Getrocknete Biertreber Nr. 1	20,19	20,19	—	16,82	82,3
„ „ „ 2	22,97	22,01	0,96	20,96	91,2
„ „ „ 3	20,16	20,16	—	17,80	88,3
„ „ „ 4	20,78	19,19	1,59	18,55	89,3
„ „ „ 5	20,58	19,30	1,28	18,30	88,9
„ „ „ 6	21,73	19,51	2,22	18,55	85,4
„ „ „ 7	20,70	19,85	0,85	18,62	90,0

E. F. Ladd[1]) untersuchte verschiedene *Futterstoffe* auf ihren Gehalt an *Zucker* und *Stärke* und gab den hierbei eingehaltenen analytischen Gang an. Im *rothen Klee* wurde gefunden 2,6 bis 5,2 Proc. Invertzucker, 1,2 bis 38,0 Proc. Rohrzucker und 5,58 bis 13,9 Proc. Stärke. *Timothee* enthielt 2,4 bis 5 Proc. Invertzucker, 4,68 bis 7,6 Proc. Rohrzucker und 17,55 bis 22,61 Proc. Stärke. Beim Reifen der *Gräser* sinkt deren Zuckergehalt und steigt der Gehalt an Stärke. Die Art der Düngung scheint keinen Einfluſs auf das Verhältniſs von Zucker zu Stärke auszuüben.

A. Stutzer[2]) untersuchte ein *Calciumphosphat*, welches als *Viehfutter* Verwendung finden soll. Dasselbe bestand aus zweibasisch phosphorsaurem Kalk und feinst vertheilter Kieselsäure; es konnten in demselben keine schädlichen Bestandtheile nachgewiesen werden. Das Präparat eignet sich als Beigabe bei der Fütterung geringwerthiger Futterstoffe (Gras und Heu von sauren Wiesen), sowie als bewährtes Mittel gegen die Knochenbrüchigkeit und Knochenerweichung der Nutzthiere.

B. Schulze[3]) untersuchte aus fest zusammengepreſster Weizenkleie bestehende *Kleiekuchen* und fand in denselben: 12,51 Proc. Wasser, 17,79 Proc. Rohproteïn, 4,42 Proc. Fett, 55,00 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 6,11 Proc. Rohfaser und 4,17 Proc. Asche.

A. Stutzer[4]) hat zwei Sorten von *Kälbermehl* untersucht, welche als *Kälbernahrung* dienen sollen. Das eine, von C. Hirschberg in Hamburg, bestand im Wesentlichen aus gequetschtem Leinsamen, beziehungsweise gemahlenen Leinkuchen. — Das in der Zusammensetzung der Kuhmilch möglichst ähnliche Kälbermehl von Groſswendt und Blunck in Hamburg enthielt in Procenten 20,45 Fett, 25,26 (leicht verdauliches) Proteïn, 6,26 Wasser, 1,68 unverdauliche, stickstoffhaltige Körper, 3,32 Salze, 1,38 Holzfaser, 20,77 Zucker und Dextrin, 20,88 Stärkemehl und sonstige

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 49. — [2]) Chem. Centr. 1888, 639 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 641 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 389 (Ausz.); Biederm. Centr. 17, 602.

stickstofffreie Extractivstoffe. Die Salze enthielten: 1,38 Proc. Phosphorsäure und 0,92 Proc. Kalk. Das Nährstoffverhältniſs ist demnach 10 : 36. 3 Pfund dieses Kälbermehles sollen mit so viel Wasser gekocht werden, daſs die Menge der Suppe 10 Liter beträgt; derselben werden dann 5 Liter Milch hinzugesetzt.

Heizung und Beleuchtung.

In dem siebzehnten Jahresberichte des Bayerischen Dampfkessel-Revisions-Vereins [1]) wurde eine Einrichtung zur *Reinigung* von *Kesselspeisewasser* unter Verwendung von Aetzkalk und Soda beschrieben.

C. Savelsberg [2]) besprach die Reinigung des *Kesselwassers* nach Derveux. Danach wird das gypshaltige Wasser genau mit Natriumcarbonatzusatz unschädlich gemacht und das ausfallende Calciumcarbonat in einem eigens construirten *Schlammsammler*, der am Kessel angebracht wird, entfernt.

F. Muck [3]) berichtete über eigenthümliche *Zerstörungserscheinungen* an *Kesselblech*, welche durch den Luftgehalt des Speisewassers veranlaſst wurden. An den corrodirten Stellen traten pilzartige Gebilde auf, welche folgende Zusammensetzung besaſsen:

Eisenoxyd	66,84	Proc.	Chemisch gebundenes Wasser	2,75	Proc.
Eisenoxydul	23,24	„	Kohlensäure	2,32	„
Kalk	2,60	„	Kohlenstoff	0,22	„
Magnesia	0,39	„	Mit Aether ausziehbares „Fett“	0,18	„
Kieselsäure	1,18	„			
Schwefelsäure	0,28	„			

F. J. Rovan [4]) hielt einen Vortrag über Bestimmung des *Heizwerthes* von *festen* und *flüssigen Brennmaterialien*. Danach

---

[1]) Dingl. pol. J. 267, 197. — [2]) Chem. Centr. 1888, 431 (Ausz.). — [3]) Stahl und Eisen 1888, Nr. 12. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 195, 308.

erhält man nur dann richtige Wärmewerthe, wenn man den Vorgang der Praxis nachahmt.

F. Fischer[1]) besprach in einem Aufsatze den *Werth der Brennstoffe* und beschrieb einen *Apparat* zur Bestimmung des Brennwerthes. — Derselbe[2]) schrieb ferner eine lesenswerthe Abhandlung zur Kenntnifs der *Wärmeausnutzung* in der chemischen Industrie, in welcher Er verschiedene technische Processe auf Grund der Sätze der Thermochemie besprach. Er schlug für technische Zwecke vor, bei Berechnungen lediglich sich der Wärmeeinheit (W. E.) als derjenigen Wärmemenge zu bedienen, welche 1 kg Wasser von 0° auf 1° erwärmt.

E. Lietzmann[3]) stellte Formeln zur *Berechnung* des *Heizwerthes* der *Brennstoffe* auf. In denselben wird der praktische Heizwerth von 1 kg *Kohlenstoff* zu 6100 und von 1 kg disponiblem *Wasserstoff* zu 22800 Cal. angenommen und vorausgesetzt, dafs der Feuerung 50 Proc. Luft mehr, als theoretisch zur Verbrennung nothwendig ist, zugeführt werde. Die Temperatur der abziehenden Essengase wird zu 250° und der Wärmeverbrauch von 1 kg hygroskopischem Wasser zu 700 Cal. angenommen; für die Rückstände wird statt 1 kg je 1,1 kg in Abrechnung gebracht. Die genaue Berechnungsformel ist folgende: (61 C + 228 H) × (100 + hygroskopisches Wasser — 1,1 Asche) : (100 — 7 hygroskopisches Wasser), wobei der Gehalt an Kohlenstoff u. s. w. in Procenten als Ganze auszudrücken ist. Versuche haben die Richtigkeit dieser Formel bestätigt.

In den Mineral Resources of the United States[4]) wurde von C. A. Ashburner und J. D. Weeks eine *Statistik* der *Gewinnung und Verarbeitung von Kohle und Coaks* veröffentlicht.

W. Spring[5]) hat gefunden, dafs die *Kohle* in der Nähe der Lagerstätte weniger Kohlenstoff enthält, als jene der oberflächlichen Partien desselben Lagers.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 351. — [2]) Daselbst, S. 535. — [3]) Chem. Centr. 1888, 458 (Ausz.). — [4]) Mineral Resources of the United States 1887, 168 bis 435. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 49, 11.

C. v. John und H. B. v. Foullon[1]) theilten folgende *Kohlenanalysen* mit:

Fundort	Procentische Zusammensetzung					
	C	H	O u. N	S	H_2O	Asche
Ostrau	78,70	4,50	10,40	—	2,00	4,40
Hartheflötz des Paulschacht bei Altwasser	79,06	4,76	9,93	—	1,80	4,45
Hermsdorf, Friedenshoffnungsgrube	78,54	4,50	9,21	—	1,30	6,45
Hugozwang, Förderschacht	79,01	4,75	9,69	—	3,01	3,45
Schadowitz, Sedlowitz	80,50	3,55	11,59	0,37	0,16	3,83
Schadowitz, Idastollen	75,00	3,99	12,42	1,12	0,23	7,24
Schadowitz, Budaschin	73,01	4,24	11,81	1,10	0,30	9,54
Real-West-Hartley	80,59	5,18	8,13	—	4,80	1,30
Dobrau, Klaraschacht	78,10	4,65	11,08	1,26	2,90	2,01
Szilnitzi, Granthal	61,38	4,82	15,21	1,39	8,55	8,65
Kovacsova	38,94	3,07	16,99	3,29	23,35	14,36
Vordersdorf	66,85	5,62	16,79	—	7,62	3,12
Salgo-Taljan	63,70	5,08	18,02	—	6,80	6,40
Miskolcz	66,70	4,98	15,58	—	16,90	1,80
Brennberg, Hörnerschacht	60,23	3,98	16,15	0,25	16,49	2,90
Banjaluca, frisch	28,26	3,42	19,30	3,82	36,85	8,35
Banjaluca, lufttrocken	35,86	4,32	24,42	4,83	20,01	10,56
Dux, Nelsonschacht	65,15	5,08	17,64	—	5,69	6,44
Dux, Antonzeche	47,23	4,02	18,98	0,11	23,86	5,80
Brüx, Theresiengrube	50,84	4,69	16,32	—	24,75	3,40
Brüx, Saxoniagrube	44,06	2,43	5,75	1,40	36,90	9,46
Duschnitz	43,87	2,26	4,79	2,86	35,68	10,54

F. Muck[2]) schrieb einen Aufsatz über die *westfälische Pseudo-Cannelkohle* und ihre Beziehungen zu der echten Cannelkohle und den übrigen Kohlenarten. In chemischer Hinsicht besitzt erstere Kohle weniger Wasserstoff und liefert eine bessere Coaksausbeute als die echte Cannelkohle. Auch die mikroskopische Untersuchung ergiebt den Unterschied beider Kohlen.

[1]) Chem. Centr. 1888, 355 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 699 (Ausz.).

Priwoznik[1]) untersuchte *Braunkohle* von *Lepeny* in Siebenbürgen (Alttertiär) vom Hangenden (I.), von der Mittelbank (II.), vom Liegenden des Flötzes Nr. III (III.), vom Hauptschacht III (IV.) und *Braunkohle* vom Berge *Solim* bei Novi Seher in Bosnien (V. und VI.); Er erhielt nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	3,60	2,30	3,90	4,00	15,0	13,15
Asche	3,75	10,40	4,20	8,15	7,6	5,55
Kohlenstoff	73,42	69,00	72,70	68,10	54,15	58,46
Wasserstoff	4,80	5,00	5,07	4,65	3,69	3,85
Sauerstoff und Stickstoff	14,43	13,30	14,13	15,10	19,56	18,99

Braunkohlenasche aus *Trifail* enthielt:

Kieselsäure	26,15	Kalk	23,96
Thonerde	7,58	Magnesia	8,98
Eisenoxyd	9,97	Alkalien	5,39
Mangan	Spur	Phosphorsäure	2,11
Kupfer	Spur	Schwefelsäure	15,38
Zink	0,05		

W. Hallock[2]) bestimmte das *spec. Gewicht* verschiedener Sorten *Lampenrufs* und fand dasselbe von 1,723 bis 1,789.

H. B. Hill und A. B. Comey[3]) haben in einem eigens construirten Apparate bestimmt, bei welcher Temperatur sich *altes Holz* verschiedener Herkunft *entflammt*. Dieselben ermittelten weiterhin die Menge von Kohlensäure, sowie die Menge des Kohlenstoffs flüchtiger Verbindungen, welche von verschiedenen Hölzern und von *Filtrirpapier* bei wechselnden Temperaturen abgegeben werden.

A. Wilson[4]) hielt einen Vortrag über *Wassergas* für Heiz- und Beleuchtungszwecke.

G. Lunge[5]) besprach die bei der Verwendung des *Wasser-*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 297. — [2]) U. St. Geolog. Survey 1887, Nr. 42, 132. — [3]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1888, 482. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 20, 100. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 462, 664.

gases zu industriellen Zwecken erforderlichen *Vorsichtsmafsregeln* und theilte den Bericht der schweizerischen Expertencommission zur Prüfung der gesundheitlichen Schädigung der Arbeiter durch Wassergas mit. Er machte auch auf einen gleichartigen Bericht von Abbott, Sedgwick und Ripley Nichols[1]) (sechster Jahresbericht der Gesundheitsbehörde des Staates Massachusetts vom Juli 1885) aufmerksam.

J. Lang[2]) hat im Anschlusse an die Untersuchungen von Naumann und Pistor[3]) Versuche über die Vorgänge bei der *Wassergas-* und *Heizgasbereitung* ausgeführt und hat hierbei die Temperaturen unter 600° nach Naumann und Pistor, jene über 600° mittelst einer in einem Platingefäfse an einem Platindrahte befindlichen Salzperle bestimmt. Den sehr umfangreichen Untersuchungen ist Folgendes zu entnehmen: 1. Bei der Einwirkung von *Kohlendioxyd* auf *Methan* beginnt die Reduction des ersteren zwischen 700 und 800° unter Kohleausscheidung. 2. Bei der Wechselwirkung von Methan und *Wasser*dampf entstehen nur unter Anwendung eines grofsen Ueberschusses an Wasserdampf hauptsächlichst Kohlenoxyd und Wasserstoff, wahrscheinlich nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$, wobei sich stets eine dichte, durch Gase kaum sich verändernde Kohle ausscheidet. 3. Wirkt *Sauerstoff* auf *Kohle* ein, so bildet sich zuerst Kohlendioxyd, welches danach zu Kohlenoxyd reducirt wird. 4. Die Einwirkung von Wasserdampf auf Gaskohle beginnt schon unterhalb 600° nach der Gleichung $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$; bei höheren Temperaturen entsteht dann auch Kohlenoxyd. Bei *Graphit* wächst mit steigender Temperatur die Menge des Kohlenoxydes im Vergleich zu jener des Kohlendioxydes, wobei die Länge der Gaphitschicht ohne Einflufs auf das Verhältnifs der Gase zu sein scheint. Bei normalen Verhältnissen der Wassergasbildung kann man annehmen, dafs der durch die Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ausgedrückte Vorgang, gegenüber der Bildung des Kohlenoxydes bei der Reduction von Kohlendioxyd

[1]) JB. f. 1885, 2170. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 161; Dingl. pol. J. 269, 130; Chem. Centr. 1888, 1639 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1885, 149.

durch Kohle, in den Hintergrund tritt. Hinreichende Mengen von porösen, dem Wasserdampf eine grofse Oberfläche bietenden Kohlen, bringen den Gehalt des Wassergases an Kohlendioxyd auf ein Minimum. Die durch die drei Gleichungen $CO_2 + C = 2\,CO$, ferner $2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2$ und $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ausgedrückten Vorgänge verlaufen stets unvollständig, so dafs die Zersetzung des Wassers durch Kohle selbst bei 1000° eine unvollständige ist.

C. Phillips [1]) hat frühere Untersuchungen über *natürliche Gase* [2]) fortgesetzt und nunmehr die Analysen der Gase von 1. *Raccoon Creek*, 2. *Baden*, 3. *Houstonquelle* und später [3]) jene von 4. *Fredonia (New-York)* und 5. *Murrisville* mitgetheilt. Die erzielten Resultate waren folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.
Stickstoff	9,91	12,32	15,30	9,54	2,02
Kohlensäure	Spur	0,41	0,44	0,11	0,28
Sauerstoff	Spur	Spur	Spur	—	—
Ammoniak	—	—	Spur	—	—
Schwefelwasserstoff	Spur	—	—	—	—
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}	90,09	87,27	84,26	90,05	97,70

In der Zeitschrift für angewandte Chemie [4]) wurde der dritte Jahresbericht des Board of Gas Commissioners of the Commonwealth of *Massachusetts* mitgetheilt.

Einem längeren Berichte von W. Leybold [5]) über *Neuerungen und Fortschritte in der Gasindustrie*, welcher hauptsächlich die Beschreibung neuer Apparate und die Besprechung rein technischer und commercieller Verhältnisse enthält, konnte nur Nachstehendes entnommen werden. W. Clark hat das *Kalken der Kohle* im Grofsen versucht und gefunden, dafs hierdurch eine

[1]) Chem. Centr. 1888, 193 (Ausz.). — [2]) Nicht in den JB. übergegangen. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1222 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 299 (Ausz.). — [5]) Dingl. pol. J. 267, 31, 81, 125; 268, 136, 172, 586; 269, 268.

Vermehrung des Ammoniaks und eine Verringerung des Schwefels nebst der Kohlensäure im Gase eintritt, während weder die Leuchtkraft noch die Gasausbeute sich irgendwie verändert. — Fischer bestimmte die *Lichtstärken* neuerer *Gasbrenner* und E. Voit führte Versuche aus über die gegenseitige *Lichtstärke* der gebräuchlichen *Normalkerzen*, sowie über die Zweckmäfsigkeit der üblichen Flammenhöhen. — T. B. Fogarty liefs sich folgendes Verfahren zur Gewinnung von *Ammoniumsulfat* patentiren: Luft oder Luft und Dampf werden durch eine Schicht glühenden Brennstoff geleitet; das so gewonnene stickstoffhaltige Generatorgas gelangt, mit Luft und Dampf gemischt, in eine hohe, vertical stehende, hoch erhitzte Retorte, in welche von oben gepulverte Kohle und Alkali eingeführt werden. Hierbei liefert der Stickstoff Cyan und Alkalicyanide, welche Körper durch den Dampf unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoff und Kohlenoxyd zerlegt werden. Durch Einwirkung des in den Gasen nunmehr vorhandenen Ammoniaks und der Kohlensäure auf Gyps resultiren Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat. — J. Hood und Gordon Salamon[1]) haben zur *Reinigung* des *Rohgases* den *Weldon-Schlamm* in getrockneter Form vorgeschlagen; derselbe soll Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und auch Kohlensäure absorbiren[2]). — H. Joly[3]) besprach in einem Vortrage das Claus'sche Verfahren zur *Reinigung des Leuchtgases* durch Ammoniak[4]). — Dibdin hat im Auftrage des städtischen Gasausschusses in London *Messungen der üblichen Lichteinheiten* ausgeführt.

W. Bäcker[5]) hat *Leuchtgas* aus *Theer* gewonnen, indem Er letzteren mit fein gepulverten Coaksabfällen mischte und die Mischung in geeigneten Gasretorten (innen gut glasirte Chamotteretorten) erhitzte. Dabei blieben feste Coaks zurück.

Nach einer dem Chemischen Centralblatte[6]) entnommenen Notiz enthält die *Gasreinigungsmasse* bei Verwendung von

---

[1]) Auch Chem. Soc. Ind. J. 7, 3. — [2]) Vgl. Donath, JB. f. 1887, 2560. — [3]) Auch Chem. Centr. 1888, 205 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2667 f. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 519 (Patent). — [6]) Chem. Centr. 1888, 1074 (Ausz.).

Raseneisenerz Eisensulfhydrat, Sulfate des Ammoniums und Natrons, Rhodaneisen, Rhodanammonium, Schwefelcyanallyl, Kohlenoxysulfid u. s. w. Das am häufigsten angetroffene Verhältnifs von Ammoniak zu Cyan in den Gasreinigungsmassen ist 17 NH_3 : 156 CN. Die Ammonmengen wechselten zwischen 6 bis 18 Proc.

Einer dem Chemischen Centralblatt[1]) entnommenen Notiz zufolge soll bei der *Reinigung* des *Leuchtgases* mit *Eisenoxyd* auf continuirlichem Wege dem Gase an einer beliebigen Stelle vor der Reinigung eine, dem Schwefelwasserstoffgehalte entsprechende Menge von Luft oder Sauerstoff durch eine Gasuhr zugeführt werden, wodurch man das Eisenoxyd bis zur völligen Sättigung ausnutzen kann. Der chemische Procefs dieser automatischen Regeneration läfst sich durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken: $Fe_2O_3 . H_2O + 3 H_2S = Fe_2S_3 + 4 H_2O$ und $Fe_2S_3 + O_3 + H_2O = Fe_2O_3 . H_2O + 3 S$.

G. Frère[2]) fand, dafs ein *Leuchtgas* mit 1 Proc. Kohlensäure, welches zur Hälfte durch einen Eisenoxydreiniger, zur anderen Hälfte durch einen Kalkreiniger gegangen war, in beiden Hälften gleiche Leuchtkraft besafs.

J. R. Appleyard und P. Kay[3]) untersuchten *Gaswasser* vom spec. Gewichte 1,035 bei 16°. 100 ccm enthielten Gramme:

Gesammtammoniak	2,91	2,98
Flüchtiges Ammoniak	2,72	2,64
Schwefelcyanammonium	0,17	0,16
Ammoniumcarbonat	5,74	5,72
Gesammtschwefel	0,64	0,64
Schwefelammonium	0,94	0,90
Schwefligsaures Ammoniak	0,16	0,15
Chlorammonium	1,05	1,03
Schwefelsaures Ammoniak	0,013	0,013
Unterschwefligsaures Ammoniak	Spuren	Spuren
Ferrocyanammonium	0,947	0,998

J. Sheard[4]) führte Versuche über die Wirkung der *Kohlensäure* auf die *Leuchtkraft* des *Kohlengases* aus und fand eine Ab-

[1]) Chem. Centr. 1888, 700 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 879 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1074 (Ausz.); Chem. News 57, 50 (Corresp.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 355 (Ausz.).

nahme der Leuchtkraft für je 1 Proc. Kohlensäure in einem Sugg's D-Argandbrenner mit 24 Löchern um 2,3 Proc., in Sugg's Flachbrenner Nr. 2 um 5,6 Proc. und in Bray's Regulator-Union-Jet-Brenner Nr. 3 um 9,9 Proc.

L. Jawein und S. Lamansky[1]) haben Versuche über die Abnahme der *Leuchtkraft* eines *Naphtagases* durch Beimischung von *Luft* und die *Explosivität* eines solchen Gemisches ausgeführt. Das Naphtagas wurde in einem Argandbrenner verbrannt und die Lichtstärke im Bunsen'schen Photometer gemessen, wobei als Lichteinheit eine Normalspermacetkerze mit einer Flammenhöhe von 45 mm benutzt wurde. Zur Feststellung der Explosivität wurde das Gemisch von Naphtagas und Luft (diese Körper vermischen sich nur sehr langsam) im Eudiometer der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt. Die gewonnenen Resultate waren folgende:

Gasgemisch	Spec. Gewicht	Stündlicher Verbrauch in Cubikfufs	Licht-stärke	Stündlicher Verbrauch auf 1 Kerze
Naphtagas	0,685	3,3	31	0,107
Gemisch mit 5 Proc. Luft	0,719	3,3	25	0,132
„ „ 10 „ „	0,732	3,3	21	0,157
„ „ 20 „ „	0,755	3,4	15	0,226
„ „ 50 „ „	0,796	3,3	5,5	0,600

Gasvolumen	Luftvolumen	Explosion
1	4,9 bis 5,2	keine
1	5,6 „ 5,8	schwache
1	6,0 „ 6,5	starke
1	7,0 „ 9,0	sehr starke
1	10,0 „ 13,0	starke
1	14,0 „ 16,6	schwache
1	17,0 „ 17,7	sehr schwache
1	18,0 „ 22,0	keine.

[1]) Dingl. pol. J. 267, 416.

W. J. Dibdin[1]) besprach die verschiedenen Materialien für *Normallichtquellen* und hat mit dem von Ihm angegebenen Apparat (mit Pentanflamme)[2]) Vergleichsversuche angestellt.

Schnafs[3]) beschrieb die *Lucigenbeleuchtung*. Bei derselben werden die in den Anilinfabriken abfallenden Kreosotöle durch comprimirte Luft fein zerstäubt und dann entzündet; es entsteht eine grofse, stark leuchtende (bis 2000 Kerzen), weithin sichtbare Flamme, welche keiner Laterne bedarf und auch im stärksten Regen und Sturm frei brennt.

In einer Notiz in Dingler's Journal[4]) wurde die Benutzung des *Magnesiumlichtes* für Signalzwecke und bei photographischen Aufnahmen besprochen.

C. Auer v. Welsbach[5]) verwendete nunmehr zur Anfertigung der *Leuchtkörper* für *Incandescenzbrenner*[6]) auch folgende Stoffe und Mischungen: Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Thoroxyd; Lanthanoxyd und Thoroxyd; Yttriumoxyd und Thoroxyd; die Niobate der seltenen Erden und die Niobate von Thorium, Zirkonium und Magnesium; die Tantalate, die Silicate, die Titanate und Phosphate dieser Metalle. Ein Zusatz von Ammoniumnitrat zur Imprägnirungsflüssigkeit soll die Veraschung erleichtern.

F. Schmidt und Haensch[7]) berichteten über den Gasverbrauch, beziehungsweise die Lichtstärke des *Leuchtgassauerstoffgebläses* und des *Zirkonlichtes* nach Linnemann[8]). Bei 24 Litern Leuchtgas- und 15 Litern Sauerstoffverbrauch per Stunde ergiebt sich eine Lichtstärke von 60 Kerzen.

E. Liebenthal[9]) hat durch Versuche gefunden, dafs die von einer v. Hefner-Alteneck'schen *Einheits-Amylacetatlampe* gelieferte Lichtmenge wesentlich nur mit der Flammenhöhe variirt.

T. Fletcher[10]) hat zur Erreichung hoher Hitzegrade ein *Sauerstoffgebläse* construirt. Die hierbei verwendeten Schmelz-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 367. — [2]) JB. f. 1885, 302. — [3]) Chem. Centr. 1888, 356 (Ausz.). — [4]) Dingl. pol. J. 268, 336 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1888, 622 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 51 (Patent). — [6]) JB. f. 1886, 2009. — [7]) Ann Phys. Beibl. 12, 244. — [8]) JB. f. 1885, 2167 f. — [9]) Ann. Phys. Beibl. 12, 341. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 182.

tiegel werden durch Brennen einer Mischung von feuerfestem Thon mit Sägespänen erhalten.

J. D. Weeks[1]) veröffentlichte eine *Statistik der Production von Petroleum* in den Vereinigten Staaten von *Nordamerika*.

A. H. Samuel[2]) hielt einen Vortrag über den *Ursprung* des *Petroleums*.

F. Maxwell Lyte[3]) besprach das öftere gemeinschaftliche Vorkommen von *Steinsalz-* und *Petroleumlagern*; Er ist der Ansicht, dafs sich die Kohlenwasserstoffe des Petroleums durch die wasserentziehende Kraft des Steinsalzes, und noch mehr der über demselben gelagerten Kali- und Magnesiasalze, aus organischen Substanzen gebildet haben.

C. Engler[4]) hat einige hochinteressante Versuche über das Verhalten der *Triglyceride* und der *Fettsäuren* beim Erhitzen unter hohem Druck, bei relativ niedrigen Temperaturen, veröffentlicht, welche in Gemeinschaft mit anderen Factoren die Bildung des *Erdöles* aus *thierischen Fettsubstanzen* (*Fischfetten*) als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen. Durch Destillation gröfserer Mengen von nordamerikanischem Fischthran (vom Menhaden-Fisch, Clupea tyronn.) in einem Apparate von Krey unter einem Drucke von anfänglich 10, später von 4 Atmosphären und einer Temperatur von 320 bis 400° erhielt Er, neben Gasen und Wasser, rund 60 Proc. öliges Destillat, welches hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestand und nach dem Reinigen mit Wasser, Kalilauge, englischer und rauchender Schwefelsäure durch fractionirte Destillation in drei Fractionen (bis 150°, von 150 bis 300° und über 300°) zerlegt werden konnte. In der unter 150° siedenden Fraction wurden bis jetzt *normales Pentan*, *normales Hexan*, *normales Heptan*, sowie *Octan* und *Nonan* der *normalen* Reihe nachgewiesen. Synthetisch dargestelltes Trioleïn und Tristearin ergaben unter gleichen Verhältnissen den eben erwähnten gleiche Resultate. Ebenso bilden sich aus Fettsäuren (Oelsäure, Stearinsäure) bei 350° unter Druck, neben Wasser,

---

[1]) Mineral Resources of the United States 1887, 436. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 674. — [3]) Chem. News 58, 87. — [4]) Ber. 1888, 1816.

Kohlenwasserstoffe. Wurde Thran im luftverdünnten Raume destillirt, so ging $^4/_5$ desselben unverändert über, während sich nur 10 Proc. Kohlenwasserstoffe gebildet hatten. Bezüglich des geologischen Beweismateriales, sowie des speculativen Theiles der Arbeit mufs auf das sehr lesenswerthe Original verwiesen werden.

Spencer B. Newbury und W. P. Cutter[1]) besprachen die *Explosionsgefahr* des *käuflichen Petroleums* beim Brennen in den gewöhnlichen Lampen; Sie haben gefunden, dafs die Kohlenwasserstoffe vom Butan bis zum Dekan, wenn sie mit der zu ihrer vollständigen Verbrennung hinreichenden Menge Luft gemengt werden, explodiren. Ein Oel, welches 5 Proc. Pentan oder 10 Proc. Heptan enthält, wird bei 49° explosiv, ein solches mit einem Gehalt von 10 Proc. Pentan oder 20 Proc. Heptan ist schon bei gewöhnlicher Temperatur explosiv.

G. Krämer und W. Böttcher[2]) besprachen die verschiedene Verarbeitung der *deutschen Rohpetrole.*

C. Engler[3]) hat eine sehr bemerkenswerthe, vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleifses in Berlin gekrönte Preisschrift über die *deutschen Erdöle* veröffentlicht, welche das Vorkommen, die physikalische und chemische Natur, sowie die Verarbeitung dieser Oele enthält. Auf diese sehr eingehende Abhandlung kann hier nur verwiesen werden.

Narcy[4]) beschrieb die Eigenschaften und Zusammensetzung, sowie das Vorkommen des *Erdöles von Gabian* (Departement Hérault, Südfrankreich). Dasselbe enthält 86,1 Proc. Kohlenstoff, 12,7 Proc. Wasserstoff und 1,2 Proc. Sauerstoff, besitzt ein spec. Gewicht von 0,894 bei 0° und von 0,831 bei 50°, und beginnt bei 280° zu sieden. Dieses Erdöl liefert bei der Destillation keine leichtflüchtigen Oele und enthält auch nur geringe Mengen fester Kohlenwasserstoffe.

C. Engler und G. Otten[5]) untersuchten ein *Erdöl* aus *Mendozza* in *Argentinien.* Dasselbe besafs eine schwach grün-

---

[1]) Am. Chem. J. **10**, 356; Monit. scientif. [4] 2, 1438. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 76. — [3]) Dingl. pol. J. **267**, 506, 555, 592; **268**, 28, 76; Monit. scientif. [4] 2, 691. — [4]) Dingl. pol. J. **269**, 240 (Ausz.). — [5]) Daselbst **268**, 377, 467.

liche Fluorescenz und war von schwarzbrauner Farbe; der Geruch war nicht unangenehm und die Viscosität des Oeles betrug 9 Minuten 10 Secunden bei 35°. Das Oel war bei 17° zähflüssig, erstarrte bei 0° schmalzartig ohne Paraffinausscheidung und löste sich in Petroleumäther vollständig auf. Entflammungspunkt und Siedepunkt des Oeles lagen bei 45°, der Brennpunkt bei 90° und das spec. Gewicht war 0,9032 bei 17°. Durch fractionirte Destillation konnten aus dem Oele 4,07 bis 4,11 Gew.-Procente Essenzen (bis 150°), 21,98 bis 22,67 Gew.-Procente Brennöl (150° bis 310°) und 73,95 bis 73,22 Gew.-Procente Rückstände erhalten werden. Sie bestimmten den Brechungsindex der einzelnen Fractionen des Rohöles (1,4220 bis 1,4840) und der Fractionen des mit Schwefelsäure behandelten Oeles (1,4230 bis 1,4730), ferner das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen und unterwarfen das Essenzen- und Brennölgemisch einer nochmaligen Normaldestillation. Das Oel enthält 20 Proc. Olefine, aromatische und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 80 Proc. Grenzkohlenwasserstoffe, Hexahydrüre oder Naphtene[1]). Vorwiegend enthält dasselbe jedoch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte darin *Cumol* nachgewiesen werden. Sie beschrieben auch die Herstellung und Untersuchung des Brennöles, der Rückstände und des Paraffins aus dem Rohöle von Mendozza.

E. Orton[2]) beschrieb die *Petroleum-* und *Gasquellen* in *Ohio*. Das am meisten Gas bergende Gestein dortselbst ist ein annähernd normaler Dolomit. Das Gas enthält im Mittel 92,5 Proc. Grubengas, 2 Proc. Wasserstoff, 0,3 Proc. ölbildendes Gas, 3,5 Proc. Stickstoff, je 0,5 Proc. Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd und 0,2 Proc. Schwefelwasserstoff.

D. M. Kennedy[3]) empfahl zur *Reinigung* von *Petroleumkohlenwasserstoffen*, die Rohöle mit einem Gemische von Kupfervitriol, Kochsalz, Aetznatron und Wasser zu kochen und dann die abgeschiedenen Oele der Destillation zu unterwerfen. Etwa

---

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 1758 f. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1220 (Ausz.). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 420 (Patent).

vorhandenes Kupfersalz soll aus den Oelen auch durch Schütteln mit Wasser und Schwefelblumen entfernt werden können. Die so vorgereinigten Oele werden dann erst der üblichen Reinigung mit Schwefelsäure und Aetznatron unterworfen.

J. A. Le Bel[1]) berichtete über die *Mineralsubstanz in den natürlichen Petrolen.* Aus dem bituminösen Kalk von Lobsann im Elsafs konnte Er durch Extraction mit Naphta, Abdestilliren des Lösungsmittels und Versetzen mit Amylalkohol einen schwarzen Rückstand gewinnen, welcher durch nochmaliges Lösen in Naphta, Fällen mit Alkohol und Waschen mit Aether gereinigt wurde. Dieser Rückstand, *Asphalten* genannt, ist röthlich gefärbt und enthält 5,4 Proc. Asche, in welcher 4,9 Proc. Schwefel, 13 Proc. Kieselsäure, 17 Proc. Eisenoxyd, Spuren von Mangan und reichliche Mengen von Calciumsulfat und Kalk enthalten sind. Diese Substanz wird von concentrirter Salzsäure oder von Schwefelkohlenstoff nicht verändert. Wird der bituminöse Kalk von Lobsann destillirt, so kann man Arsen nachweisen, welches jedoch wahrscheinlich beigemengtem Pyrit entstammt. Das aus dem Erdöl von Colomea isolirte Asphalten enthielt nur spurweise Asche. Er ist der Ansicht, dafs durch diese Thatsachen die Theorie der Bildung der Erdöle von Mendelejeff, wonach die Erdöle durch Einwirkung von Wasser auf den Erdkern entstehen, eine Bestätigung findet.

R. Zaloziecki[2]) hat eine Untersuchung des *Paraffins im Erdöle* begonnen. Zunächst gelang es Ihm, erst durch wiederholtes Umkrystallisiren von Ceresin (gebleichtem Ozokerit) aus Amylalkohol deutlich krystallisirtes Paraffin abzuscheiden; es scheinen demnach neben letzterem im Ceresin noch andere, colloide Bestandtheile, d. i. amorphes Paraffin, vorzukommen, welches die Krystallisation von jenem verhindert. Der gleiche Vorgang, bei den bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden Rückständen aus Erdöl von Klentschany eingehalten, ergab das gleiche Resultat, so dafs man annehmen mufs, dafs im Erdöl das Paraffin schon fertig gebildet vorkommt. Bei der mikroskopischen Prüfung verschiedener

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 359. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 261, 318.

Paraffine in alkoholischer Flüssigkeit konnte Er nie nadelförmige Krystalle beobachten; am charakteristischsten sind hierbei rhombische und hexagonale Blätter oder Täfelchen. In Bezug auf den Ausdruck „Paraffin“ im technischen Sinne schlug Er als niedrigste Schmelzpunktsgrenze, bis zu welcher die Bestandtheile noch zu dem Paraffin zu rechnen sind, 35 bis 40° vor. Als besten Weg zur *Bestimmung* des Paraffins im Erdöle empfahl Zaloziecki den folgenden: Man scheidet aus dem Erdöle durch Destillation die flüchtigsten Bestandtheile bis 200° ab, nimmt einen gewogenen Theil des Rückstandes zur Untersuchung, indem man ihn zuerst mit der zehnfachen Menge Amylalkohol und darauf mit demselben Quantum 75grädigem Aethylalkohol versetzt, sowie während zwölf Stunden an einen Ort bei 0° stellt; hierauf filtrirt man kalt und wäscht den Niederschlag mit einem gekühlten Gemische von 2 Thln. Amyl- und 1 Thl. 70grädigem Aethylalkohol vollständig aus. Der Niederschlag wird hierauf in eine Porcellanschale gespült, bei 110° getrocknet, mit 5 bis 50 Proc. concentrirter Schwefelsäure, der $^1/_3$ rauchende beigemischt ist, bei 150 bis 160° während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde unter Umrühren erhitzt, mit Blutlaugensalzrückständen neutralisirt und im Extractionsapparat ausgelaugt. Auch eine praktische Bestimmung der factisch möglichen Ausbeute an Paraffin hat Zaloziecki angegeben. Zahlreiche Versuche führten denselben ferner zu dem Schlusse, dafs bei der Destillation der Rohöle in höheren Temperaturen, aus den gefärbten asphaltartigen und harzigen Beimengungen Paraffin gebildet wird[1]. Für die Ausbeute an Paraffin ist auch die Art und Weise der Gewinnung, speciell der Destillation von grofsem Einflufs.

Vehrigs[2] hat gefunden, dafs möglichst fein gemahlener *Thon*, auf eine Temperatur von 300 bis 400° erhitzt, beim Eintragen in *Paraffin* dieses viel besser *entfärbt*, als alle bisher angewendeten Entfärbungsmittel, und dafs diese Eigenschaft des Thones mit seiner feineren Zertheilung wächst. Gepulvertes Chamottemehl zeigte nur eine geringe Wirkung.

---

[1] Vgl. JB. f. 1886, 571 ff. — [2] Dingl. pol. J. 270, 182.

W. P. Thompson[1]) berichtete über Rave's Verfahren zur Ausnutzung der *sauren Theerrückstände* der *Petroleumfabriken*. Danach geschieht die Verarbeitung dieser Rückstände zunächst durch Behandlung derselben mit Metallen, besonders mit Eisen (Drehspänen). Durch nachfolgendes Erhitzen der Masse mit Wasser erhält man einerseits Eisensulfatlösung, andererseits eine schwarze bituminöse Substanz, welche letztere, umgeschmolzen und erhitzt, noch flüchtige Kohlenwasserstoffe abgiebt, und je nach dem Erhitzen eine kautschuk- oder ebonitähnliche Masse zurückläfst. Treibt man die Erhitzung weiter, so bleibt eine harte Kohle von ausgezeichneten Eigenschaften zurück.

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte.

C. Polony[2]) stellte *Natronseife* dar, durch Verseifung der Fette mit Ammoniak (spec. Gewicht 0,96 bis 0,875) unter 2 bis 5 Atmosphären Druck bei 50 bis 100° und Ueberführung der gebildeten Ammoniakseife in Natronseife mittelst Chlornatrium.

J. Thomson[3]) hat zur Herstellung von *antiseptischer Seife* die Verwendung von *Quecksilberjodid* vorgeschlagen und mit einer solchen Seife Versuche an niederen Organismen, sowie bei Hautkrankheiten mit Erfolg angestellt.

Nach F. M. Horn[4]) sind die Zusätze bei den für Toilette- oder Medicinalzwecke gebräuchlichen *Kräuterseifen* oft hinderlich für die Untersuchung dieser Seifen. Man geht in solchen Fällen mit Vortheil derart vor, dafs man die getrocknete Seife in hochgradigem Alkohol löst, den Rückstand über ein gewogenes Filter filtrirt, sowie im Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen des Alkohols in üblicher Weise die Seifenbestandtheile untersucht. Der am Filter befindliche Rückstand, aus Salzen.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 303, 376. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 462 (Patent). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 192. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 317.

Wasserglas, Ultramarin und dergleichen bestehend, wird gewogen und dann mit Wasser extrahirt; das Filtrat, sowie der nun verbleibende Rückstand, kann dann nach bekannten Methoden weiter untersucht werden. Eine nach dieser Methode unternommene Analyse einer Kräuterseife ergab folgende Resultate:

Wasser	33,42	Na_2SO_4	1,91
Fettsäuren	40,94	NaCl	4,64
Glycerin	8,13	SiO_2	1,76
Na_2O (gebunden)	4,99	Im Wasser und Alkohol unlösliche Pflanzenstoffe	4,82
Na_2CO_3	1,06		

Nach einer Mittheilung im Chemischen Centralblatt [1]) kann die Absonderung der *Fette* aus den *Seifenwässern* der Tuchfabriken mit Vortheil auf nachfolgende Art bewerkstelligt werden. Die Seifenwässer werden mit Chlorcalciumlösung versetzt und die ausgeschiedenen Kalkseifen abfiltrirt und abgeprefst. Letztere werden dann mit Salzsäure unter Erwärmung zersetzt und so die freien Fettsäuren gewonnen. Diese kann man dann als solche verwerthen, oder aber sie werden erst einem Bleichprocesse mit Chlorsäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure unterworfen und dann zum Einfetten der Wolle, oder zur Herstellung von Seifen benutzt. Mit Vortheil können diese wiedergewonnenen Fette zur Herstellung von Leuchtgas verwendet werden.

R. Benedikt [2]) hat das von einer Schwefelsäureverseifung herstammende *Destillat-Stearin* untersucht und in demselben neben Stearinsäure und Palmitinsäure die von M. C. und A. Saytzeff [3]) aufgefundene *Isoölsäure* nachgewiesen. Die Bildung derselben erklärt sich dadurch, dafs bei der Schwefelsäureverseifung die Oelsäure in Oxystearinschwefelsäure [4]) übergeht, welche mit Wasser Oxystearinsäure liefert; letztere Säure geht dann bei der Destillation unter Wasserabspaltung in Isoölsäure über [5]).

J. H. Long [6]) bestimmte die *Dichte* und den *Brechungs-*

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 237, 264 (Ausz.). — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **97**, 492; Monatsh. Chem. **9**, 518; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 489. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1916. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 1789; f. 1884, 1844. — [5]) Vgl. Geitel, diesen JB., S. 1913. — [6]) Am. Chem. J. **10**, 392.

index bei verschiedenen Temperaturen für folgende *Oele*: *Olivenöl*, *Baumwollsamenöl*, *Sesamöl*, *Senföl*, *Erdnufsöl*, *Castoröl* und *Lardöl*.

J. U. Lloyd[1]) hielt einen Vortrag über die *Gewinnung von Maisöl* aus den bei der Maismehlbereitung abfallenden Keimen.

J. B. Mac' Arthur[2]) hat die Mengen Brom zu bestimmen gesucht, welche verschiedene *Mineralöle* und *vegetabilische* und *animalische Oele* in Schwefelkohlenstofflösung zu absorbiren im Stande sind.

C. A. Fawsitt[3]) theilte in einer umfangreichen Tabelle die Resultate der Untersuchung über die Einwirkung von *Chlorschwefel* (S_2Cl_2) auf verschiedene *Oele*[4]) mit.

Th. Bruce Warren[5]) studirte die Wirkung des *Chlorschwefels* auf verschiedene *Oele* und Gemenge derselben und gab auf Grund der erhaltenen Resultate eine Untersuchungsmethode von Oelen an. Danach werden hauptsächlichst die trocknenden Oele beim Erwärmen mit Lösungen von gelbem Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff am Wasserbade in unlösliche Substanzen übergeführt, während andere Oele, wie Olivenöl, Specköl u. s. w. von diesem Mittel nicht angegriffen werden. In vielen Fällen ist es auch rathsam, das Einwirkungsproduct mit 30procentiger Alkalilauge zu verseifen und die erhaltene Lösung durch Ausschütteln mit Aether von den unverseifbaren, bei der Einwirkung von Chlorschwefel gebildeten Producten zu befreien.

A. M. Todd[6]) studirte den Einflufs der Behandlungsweise der *Pfefferminze* auf die Ausbeute an ätherischem *Oel* und fand, dafs durch Trocknen an der Luft kein Verlust an Oel eintritt. Wenn das Trocknen viele Monate hindurch stattfindet, so erfolgt in geringem Mafse Oxydation des Oeles, wodurch dessen Löslichkeit abnimmt, das specifische Gewicht dagegen und in geringem Mafse auch der Siedepunkt steigt.

P. Graf[7]) hat mehrere Sorten von *Cacaofett* auf seine Bestandtheile eingehend untersucht. Die Schmelzpunkte der unter-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 66. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 64. — [3]) Daselbst, S. 552; Monit. scientif. [4] 2, 1381. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 2169. — [5]) Chem. News 57, 26, 43, 113; 58, 4; Monit. scientif. [4] 2, 1002. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 550. — [7]) Arch. Pharm. [3] 26, 830.

suchten Fette lagen zwischen 33,5 und 34,3° (im geschlossenen Röhrchen). Die erhaltenen Resultate waren folgende: Im Cacaofette konnte eine höher molekulare Säure als die *Arachinsäure* nicht nachgewiesen werden und ist daher die Existenz der von Kingzett[1]) angedeuteten *Theobromasäure*, die auch Traub[2]) nicht zu isoliren vermochte, ausgeschlossen. Durch die Magnesium- und Baryumbestimmungen wurde das schon früher nachgewiesene Vorkommen der Oelsäure, ferner der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure in Form von Glyceriden im Cacaofett bestätigt. Durch umfangreiche, sowohl mit Natriumphosphatlösung, als auch mit Zehntel-Normalalkalilauge angestellte Aciditätsbestimmungen wurde dargethan, dafs freie Fettsäuren im Cacaofette nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Die Prüfung auf unverseifbare Substanzen liefs die Anwesenheit von *Cholesterin* und eines nicht näher bestimmten, hochmolekularen Alkohols erkennen. Von flüchtigen Fettsäuren konnten im Cacaofett Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen werden.

A. Jürgens[3]) untersuchte verschiedene *Wachse* und *Wachslichte*[4]). Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wachslichte.

	Zusammensetzung	Säurezahl	Aetherzahl	Verhältnifszahl	Verseifungszahl	Spec. Gewicht
I.	Reines Ceresin (Paraffin)	—	—	—	—	0,920
II.	30 Proc. Bienenwachs, 70 Proc. Ceresin mit geringen Mengen Stearin	6,3	21,6	3,43	27,9	0,9325
III.	37 Proc. Wachs, 3 Proc. Stearin, 60 Proc. Ceresin	12,4	27	2,18	39,4	0,9427
IV.	12 „ „ 2 „ „ 86 „ „	6,88	10,7	1,57	17,58	0,9297
V.	Reines Ceresin	—	—	—	—	0,9257
VI.	„ „	—	—	—	—	0,919
VII.	15 Proc. Wachs, 85 Proc. Ceresin	4,1	9,6	2,34	13,7	0,9296
VIII.	4 bis 5 Proc. Wachs, 1,5 Proc. Stearin, Rest Ceresin	3,4	3	0,88	6,4	0,9207
IX.	88 Proc. Wachs, 12 Proc. Ceresin	17,7	64,01	3,62	81,71	0,9617
X.	30 Proc. Wachs, 3 Proc. Stearin, 67 Proc. Ceresin	10,2	21,1	2,07	31,3	0,943
XI.	25 Proc. Wachs, 75 Proc. Ceresin	4,90	18,5	3,78	23,4	0,9256
XII.	14 Proc. Wachs, Rest Paraffin, wenig Stearin .	4,07	13	3,19	17,07	0,918

[1]) JB. f. 1878, 739. — [2]) JB. f. 1883, 1421 f. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 577. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 1641.

Wachs, weifses (XIII., XIV., XVI.) und gelbes (XV.).

	Zusammensetzung	Säure-zahl	Aether-zahl	Verhält-nifszahl	Ver-seifungs-zahl	Spec. Gewicht
XIII.	Reines Wachs	18,9	73	3,86	91,9	0,970
XIV.	22 Proc. Paraffin, 78 Proc. Wachs	15,7	56,56	3,60	72,26	0,943
XV.	90 Proc. Wachs, 10 Proc. Paraffin	17,2	65,6	3,81	82,8	–
XVI.	60 Proc. Wachs, 3 Proc. Stearin, 37 Proc. Paraffin	14,83	44,8	3,02	59,63	–

Die Fabrik chemischer Producte, Actiengesellschaft in Berlin, hat drei Zusatzpatente[1]) auf die Abscheidung und Reinigung von *Wollfett* zur Herstellung von *Lanolin*[2]) genommen. Danach soll das Wollwaschwasser nicht wie bisher zur Abscheidung des Rohlanolins centrifugirt werden, sondern es wird hartes, kalkhaltiges Wasser und erforderlichen Falles noch ein lösliches Salz einer alkalischen Erde oder eines Schwermetalles hinzugefügt, welches unlösliche Seife fällt, den Emulsionszustand der Flüssigkeit aufhebt und dadurch das Rohlanolin zur Abscheidung bringt. Das abgesiebte Rohlanolin wird dann mit Wasser geknetet. — Das käufliche Wollfett läfst sich auch im geschmolzenen Zustande mit Alkalien behandeln, wodurch nur die Fettsäuren verseift werden, welche dann als Seifen mit Alkohol in Lösung zu bringen sind; hierbei bleibt das Lanolin ungelöst zurück. Man kann auch das Wollfett direct mit heifsen, alkoholischen Lösungen der Alkalien behandeln und aus den erhaltenen Flüssigkeiten durch Abkühlen das Lanolin zur Abscheidung bringen. — Zur Herstellung von Emulsionen des Wollfettes, wie sie durch Seife, Natronhydrat, Natriumcarbonat u. s. w. bewirkt werden, können auch andere Körper, wie Aminbasen, Dicarbonate, Silicate oder Borate der Alkalien, ferner pflanzliche Emulsionsstoffe, wie Saponin, oder thierische Emulsionsstoffe, wie Pankreatin und dergleichen benutzt werden.

[1]) Chem. Centr. 1888, 1430 (Patente); Ber. (Ausz.) 1888, 558, 559 (Patente). — [2]) JB. f. 1885, 2178; f. 1886, 2069, 2164 f.

A. v. Rad[1]) empfahl zur *Aufarbeitung* des *Suinters* und des rohen *Wollfettes*[2]) auf neutrale Wollfette, die in diesen Materialien vorhandenen freien Fettsäuren zu ätherificiren.

R. Benedikt und E. Ehrlich[3]) haben eine Untersuchung des *Schellacks* begonnen. Sie haben zunächst gefunden, daſs Schellack beim längeren Kochen mit Sodalösungen, oder besser beim Erhitzen mit Lösungen kaustischer Alkalien, in ein mehr oder weniger flüssiges Product übergeht, dessen Consistenz von der Dauer der Behandlung mit den Alkalien abhängt. Mit kaustischen Alkalien erhaltener roher, *flüssiger Schellack* konnte durch Kochen mit 6 Thln. 70 procentigem Weingeist und überschüssiger gebrannter Magnesia, Filtriren der erhaltenen Lösung, Ansäuern derselben mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels gereinigt werden. Dieses Product, bei 100° getrocknet, ist sehr dickflüssig und zähe, läſst sich zu Fäden ausziehen, wird beim Erwärmen dünnflüssig und ist in siedendem Wasser in Spuren, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen desselben giebt es Wasser ab und geht in ein dem ursprünglichen Schellack ähnliches Product über. Bei der Analyse gab der gereinigte, flüssige Schellack nahezu dieselben Werthe, welche auch dem ursprünglichen (vom Wachs befreiten) Schellackharz zukommen; während jedoch das letztere die Säurezahl 66,0 zeigt, besitzt der flüssige Schellack eine solche von 204. Der flüssige Schellack enthält demnach mindestens drei Carboxylgruppen und ist der feste Schellack als ein Anhydrid des flüssigen anzusehen. Der flüssige Schellack besitzt somit die Formel $C_{46}H_{72}O_{12}$; derselbe giebt in Wasser leicht lösliche, amorphe, leicht pulverisirbare *Erdalkalisalze* (*Magnesiumsalz*, $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$), welche beim Kochen ihrer Lösungen als zähe Flüssigkeiten ausfallen, die sich beim Erkalten wieder vollständig lösen. Blei-, Silber- und Zinksalze bringen in den Lösungen der harzsauren Magnesia weiſse Niederschläge hervor, die

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 808 (Patent); Chem. Centr. 1888, 814 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2686. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 127; Monatsh. Chem. 9, 157; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 227.

sich beim Erwärmen zu harzigen Klumpen vereinigen. Bei der Oxydation von 100 g Schellack in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat konnten, neben buttersäureartig riechenden Producten und flüssigem Schellack, 20 g *Azelaïnsäure* erhalten werden; der flüssige Schellack liefert bei der gleichartigen Oxydation ebenfalls Azelaïnsäure. — S. Benedikt und F. Ulzer[1]) haben ferner *Schellackwachs* aus *Körnerlack* und *Harzwachs* aus *technischem Schellackwachs* untersucht. Aus dem Körnerlack wurde das Wachs durch Kochen mit Sodalösung, Auskochen mit Wasser und Umschmelzen gewonnen und gereinigt. Das Wachs war gelblichgrau und schmolz bei 59 bis 60°. Dasselbe wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung mit Chlorcalcium gefällt, und der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus den heifsen, alkoholischen Lösungen schieden sich Krystalle von Wachsalkoholen beim Erkalten aus, welche mittelst Essigsäureanhydrid in die Essigester übergeführt wurden. Letztere konnten mittelst Aether-Alkohol in zwei Fractionen getrennt werden. Der in Aether-Alkohol löslichere Theil bestand aus dem *Cerylessigester*, $C_{27}H_{55}.C_2H_3O_2$, vom Schmelzpunkt 65° und der Verseifungszahl 127,8; er gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Cerylalkohol. Der schwerer lösliche Antheil enthielt den *Myricylessigester*, der bei 70° schmolz, eine Verseifungszahl 117,5 zeigte und durch Verseifung Myricylalkohol lieferte. Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure) konnten im Körnerlack nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Der Gehalt des Körnerlackwachses an freien Alkoholen kann auf ungefähr 50 Proc. geschätzt werden. Das *technische Schellackwachs* bestand neben Harzwachs aus freien Wachsalkoholen (Ceryl- und Myricylalkohol), einem Wachs und einem in siedendem Alkohol unlöslichen Körper. Das hieraus mittelst Petroleumäther ausgezogene und umständlich gereinigte Harzwachs besafs eine Säurezahl 2 bis 4, die Verseifungszahl 126,4, die Acetylverseifungszahl 131,8, die Acetylzahl 5,4 und die Jodzahl 32,8[2]). Durch

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **97**, 553; Monatsh. Chem. **9**, 164, 579; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 489. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1823.

Verseifung konnte aus denselben ebenfalls Ceryl- und Myricylalkohol isolirt werden. In dem mit Petroleumäther erschöpften Rückstande des technischen Schellackwachses liefs sich aufserdem Colophonium nachweisen.

R. Klebs[1]) besprach die Farbe (Bläschenbildung, Interferenzerscheinungen), die Varietäten und die Imitation des *Bernsteins.*

W. Sonne[2]) empfahl zur Prüfung der *Bernsteinlacke* auf Bernsteinsäure die Behandlung derselben mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,20) auf dem Sandbade. Nach erfolgter, mitunter stürmischer Oxydation wird die salpetersaure Lösung von den Harzen abgeschieden, die Salpetersäure im Wasserbade verjagt, der Syrup in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren die Bernsteinsäure.

Rowland Williams[3]) bestimmte für 42 *Gummi*- und *Harzsorten* die Verseifungszahlen[4]), die Menge der freien Säure, die Jodzahl[5]), die Trockensubstanz und die Asche.

E. Divers und M. Kawakita[6]) haben den *japanesischen Vogelleim*, von Ilex integra stammend, untersucht. Sie fanden in demselben Palmitinsäure neben zwei Alkoholen, $C_{22}H_{38}O$ und $C_{26}H_{46}O$. Ersterer ist dem von Personne[7]) entdeckten *Ilicylalkohol* sehr ähnlich; letzterer, *Mochylalkohol* (von mochi = japanesisch Vogelleim) genannt, schmilzt bei 234° und ist, wie der Ilicylalkohol, im Vacuum bei Schmelzpunktstemperatur flüchtig. Mit Palmitinsäure erhitzt, geben diese Alkohole dem gereinigten Vogelleim ähnliche Verbindungen. Aufserdem wurden in dem letzteren Kautschuk, Oxalate und ein *Harz*, $C_{26}H_{44}O$, nachgewiesen. Bei der trockenen Destillation liefert der Vogelleim, neben Palmitinsäure und höheren fluorescirenden Kohlenwasserstoffen, einen *Kohlenwasserstoff*, $C_{26}H_{44}$.

F. C. G. Müller[7]) hat einen *Apparat* construirt, mit welchem man schnell und bequem über die Menge *Theer* und *Am-*

[1]) Chem. Centr. 1888, 1065 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 510. — [3]) Chem. News 58, 224. — [4]) JB. f. 1879, 1075. — [5]) JB. f. 1884, 1823. — [6]) Chem. Soc. J. 53, 268, 277. — [7]) Chem. Centr. 1888, 434 (Ausz.).

moniak, welche sich aus einer bestimmten *Kohlen*sorte beim Erhitzen erhalten läfst, Aufschlufs gewinnen kann. Mit Hülfe dieses Apparates hat Er über die Vergasung der Steinkohlen interessante Beobachtungsresultate erhalten. Bei 500 bis 600°, also bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur, entwickeln sich aus der Kohle stürmisch brausende Gase und Wasserdampf; diese Periode kann man als die „Destillationsperiode" bezeichnen, denn die Kohle „siedet" gewissermafsen unter Bindung von Wärme. Läfst man keine Steigerung der Hitze eintreten, so hört die Gasentwickelung bald ganz auf; erhitzt man jedoch die Coaks auf helle Rothgluth, so entwickeln sie von Neuem ein theerfreies, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, dessen Volum beinahe ein Drittel des gesammten Gases beträgt. Er nahm auch an, dafs die Coaks aus einem Gemenge sehr fester Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff (etwa $C_{15}H_4O$) nebst etwas Stickstoff bestehen. Dieses Gemenge wird jedoch selbst bei Weifsgluth nicht vollkommen zersetzt. Wie Versuche ergaben, bildet sich die Hauptmenge des *Ammoniaks* erst in der zweiten Erhitzungsperiode.

L. T. Wright[1]) studirte den Einflufs der Destillations*temperatur* auf die Qualität des aus *Kohlen* erhaltenen *Theeres* und auf die Quantität der schwefelhaltigen Verbindungen (mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff), sowie des Ammoniaks im Grofsbetriebe.

H. Köhler[2]) hat durch Versuche gefunden, dafs der sogenannte *freie Kohlenstoff* (enthaltend durchschnittlich 0,412 Proc. Asche) im *Steinkohlentheer* zum gröfseren Theile ein Product der chemischen Zersetzung der Theerbestandtheile an den heifsen Retortenwänden ist und zum geringeren Theile nur aus mechanisch mitgerissenem Kohlenstoff besteht. Bei der Destillation des Theeres befördert der freie Kohlenstoff das Schäumen in der Destillirblase. Das specifische Gewicht des Steinkohlentheeres scheint in einem gewissen Verhältnisse zu seinem Gehalte an freiem Kohlenstoff zu stehen.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 59. — [2]) Dingl. pol. J. 270, 233.

T. B. Bruce Warren[1]) besprach die *Verfälschung von Kohlentheernaphta* mit Petroleumkohlenwasserstoffen und bestimmte die Mengen Jod, welche von der Naphta, den verschiedenen daraus entstehenden Producten, sowie von Paraffinöl und Schieferöl aufgenommen werden.

S. Clark[2]) beschrieb die Verarbeitung des *Fichtenholzes* durch *trockene Destillation*, wie sie in Nordamerika üblich ist. Als Hauptproducte werden dort *Essigsäure* vom spec. Gewicht 1,020, Kienöl, Holzkohle und Heizgas daraus gewonnen.

V. Hölbling[3]) gab einen vollständigen Untersuchungsgang für *Schuhwichsen* an. Es können danach in den Schuhwichsen Fett, Kohle, Invertzucker, Glycerin, Gerbsäure, Wasser, sowie die Aschenbestandtheile gröfstentheils nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

P. Ebell[4]) empfahl zum *Bleichen* von werthvollen *Hölzern* die Verwendung von ammoniakalischem *Wasserstoffsuperoxyd* (1 Liter dreiprocentiges Wasserstoffsuperoxyd mit 20 g Ammoniakflüssigkeit von 0,910 Dichte). Die Flüssigkeit mufs im Verlaufe des Bleichprocesses immer wieder mit Ammoniak neutralisirt werden.

Einem Berichte von A. Hausner[5]) über *Neuerungen* in der *Papierfabrikation*, welcher hauptsächlichst die Beschreibung neuer Maschinen und Apparate enthält, konnte nur Nachstehendes entnommen werden. R. P. Pictet und G. L. Brélaz nahmen ein Patent auf ein Verfahren zum *Anreichern* der *Schwefligsäurelösung*. Danach werden die durch Rösten von Eisenkiesen erhaltenen

---

[1]) Chem. News **58**, 235, 247. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 166 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 12; Monit. scientif. [4] 2, 427. — [4]) Chem. Centr. 1888, 352 (Ausz.). — [5]) Dingl. pol. J. **268**, 481; **269**, 97.

Gase von unten in einen Apparat eingeleitet, in welchem von oben ein Sprühregen von Wasser eintritt. Die so erhaltene schwache Lösung von schwefliger Säure wird dadurch angereichert, dafs man einen Theil derselben in einem Kessel erwärmt und die entweichenden Gase in einem zweiten Theile der Lösung (welcher sich im Kocher befindet) auffängt. — M. Reynaud hat aus den Rückständen, welche bei der Gewinnung der Gespinnstfasern aus den Blättern der *Zwergpalme* verbleiben, einen guten *Papierstoff* erhalten. — E. Hermite hat Sein *elektrisches Bleichverfahren* [1]) dahin abgeändert, dafs Er nunmehr das Bleichgut in Lösungen von Aetzalkalien, Aetzbaryt oder von Natriumsulfat der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wodurch das Bleichen durch das entstehende Ozon oder durch Wasserstoff vor sich geht; hierbei dient als positive Elektrode Kohle oder Platin, als negative Quecksilber, amalgamirtes Kupfer oder Eisen. — Hermite, E. J. Peterson und Ch. F. Cooper haben eine abgeänderte Anordnung des *Apparates zum Bleichen durch Elektricität* nach Hermite [2]) vorgeschlagen. — E. Muth hat bei der Herstellung des *Harzleimes* die Verwendung von *Wasserglas* an Stelle der Soda empfohlen. — E. Ladewig und Comp. haben beobachtet, dafs sich *Harzleim* mit Chlorzink chemisch fest verbindet; auf diese Beobachtung gestützt, erzeugten Sie ein den Witterungseinflüssen widerstehendes *Dachbedeckungs-* und *Dichtungsmaterial*, indem Sie Zinkplatten mit Salzsäure bestrichen und hierauf die feuchte, mit Harzleim versehene Pappe mehrere Stunden aufprefsten. — Gegen das bei der Bereitung des *Harzleimes* leicht auftretende Schäumen empfahl Wurster die Anwendung eines Hauches von Oel. — Künstliche *Wasserzeichen* können nach S. Holsters in der nachfolgend beschriebenen Weise erzeugt werden. Das zu bildende Wasserzeichen wird vorerst mit Bleistift auf festem Zeichenpapier entworfen, hierauf mit einer eigenthümlichen Tinte (75 Proc. gewöhnliche schwarze Tinte, 20 Proc. Gummi arabicum, 3 Proc. gepulverter Zucker und 2 Proc. Alaun) ausgezogen und mit einem Pulver (3 Thle.

[1]) JB. f. 1886, 2182 f. — [2]) Daselbst.

Kartoffelmehl und 1 Thl. Cement) bestreut, welches mittelst eines Brettchens leicht auf die Zeichnung gedrückt wird. Wenn nach zehn Minuten das Ganze genügend erhärtet ist, wird es mit einem gummirten Papierblatte, und zur Erhöhung der Festigkeit etwa noch mit Pergamentpapier, überzogen, um sodann eine Art Cliché zu bilden, das zum Einpressen der Zeichnung benutzt werden kann. — Husnik hat Sein patentirtes *Leimtypie-Verfahren*[1]) in Gemeinschaft mit Kubes zur Herstellung von *Wasserzeichen-Prägeformen* verwendet. — M. Labat machte die Mittheilung, daſs M. Schlumberger *Buntpapiere*, durch Ueberbürsten mit einem Pulver aus gebranntem Glimmer, mit einem prächtigen *Seidenglanz* versehen hat. — C. E. Haynes erzeugte harte, *wasser-* und *öldichte Lederpappen*. Zu diesem Zwecke werden 955 Thle. Wasser, 2 Thle. Fischleim, 1,42 Thle. Harz, 1,42 Thle. Natronsilicat, 0,76 Thle. Alaun und 0,4 Thle. rohe Potasche gemahlen, gemengt und sogar elektrolysirt, hierauf zum Sieden gebracht und unter Umrühren mit 39 Thln. Papierzeug von gewünschter Farbe versetzt. — W. Frenzl hat eine *Papierwage* construirt. — Hartig fand, daſs bei *Papieren* aus reiner *Sulfitcellulose*, im dunklen, ungeheizten Zimmer zehn Monate hindurch aufbewahrt, die Reiſslänge um etwa 12 Proc. sich vergröſserte, dagegen die mittlere Bruchdehnung auf beinahe $^1/_5$ der ursprünglichen herabsank.

C. Kellner[2]) beschrieb folgendes Verfahren zur Darstellung von *Cellulose* aus *Holzschliff*. In zwei communicirenden, geschlossenen Gefäſsen wird der Holzschliff mit einer Kochsalzlösung überdeckt und letztere bei 126° durch den elektrischen Strom in Natronlauge und Chlor zerlegt. Nach einiger Zeit werden die Lösungen wieder vereinigt, die gebildete Salzlösung von Neuem auf den Holzschliff geführt und nun die Stromrichtung umgekehrt. Durch diese abwechselnde Einwirkung von Lauge und Chlor erhält man in einiger Zeit reine Cellulose.

R. Godeffroy und M. Coulon[3]) haben gefunden, daſs

[1]) Siehe diesen JB., S. 2907. — [2]) Chem. Centr. 1888, 843 (Patent). — [3]) Dingl. pol. J. 270, 472.

Leinen- und Baumwollcellulose gar nicht, Stroh- und Holzcellulose erst nach der Extraction mit Wasser, Alkohol und Aether nicht, und Holzschliff selbst nach der Extraction mit diesen Lösungsmitteln Goldchloridlösungen reducire. Auf diese Beobachtung hin gründeten Sie eine quantitative Methode der Bestimmung des *Holzschliffes* im *Papier*, bei welcher die Entleimung des letzteren vermittelst einer alkoholischen Weinsäurelösung vorgenommen wird.

C. Wurster[1]) hat gefunden, dafs das *Brüchig-* und *Mürbewerden* des *Papiers* nicht von der Gegenwart von Aluminiumsulfat oder Alaun herrührt, dafs jedoch eine schädigende Wirkung durch diese Körper eintreten kann, wenn gleichzeitig Chloride vorhanden sind, welche die Bildung des sehr schädlichen Aluminiumchlorides veranlassen können. Die *Papierprüfung* ist demnach auch auf die im Papiere vorhandenen Chloride auszudehnen.

J. Townsend[2]) empfahl zur Vorbereitung von Fellen und *Häuten* für die *Gerbung*, die Materialien in eine etwa zehnprocentige Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat einzulegen und hierauf mit einer zwei- bis vierprocentigen Borsäurelösung zu behandeln. Hierdurch werden die Felle und Häute enthaart und conservirt.

Ch. Collin und L. Benoist[3]) haben Studien über die *Fermentation* während des *Tannirens* und über das *Tanniren* (*Gerben*) *in Gegenwart eines Antisepticums* ausgeführt, auf Grund derer Sie ein Patent auf ein *Gerbeverfahren* in Gegenwart von *Quecksilberjodid* nahmen. Die Resultate der ausgeführten Experimente sind folgende: 1. In allen Fällen, in welchen die Haut eine Fermentation eingeht, findet eine Zerstörung der Gelatine statt; diese Fermentation verursacht auch eine solche der Tanninbäder. 2. Reine Tanninlösungen oder Lösungen der Extracte tanninhaltiger Materialien zersetzen sich durch den Einflufs der Mikroorganismen spontan unter Bildung von Gallussäure, Buttersäure, Milchsäure und Ellagsäure. 3. Wird eine Haut mit

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 621 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 384 (Patent). — [3]) Monit. scientif. [4] 2, 499, 589.

Quecksilberjodid behandelt, so werden alle Mikroorganismen getödtet und die Haut bleibt conservirt. 4. Ebenso werden durch das Quecksilberjodid die Tanninlösungen conservirt und behalten dieselben ihren Titer. 5. Die Menge des zuzusetzenden Antisepticums ist wechselnd und hängt von der Menge der Organismen ab; die Stärke desselben kann verzehnfacht werden durch den Zusatz einer Spur mineralischer oder organischer Säure. 6. Eine bei Gegenwart des Antisepticums gegerbte Haut bleibt conservirt. 7. Die Zusätze von Quecksilberjodid sind so geringe und dessen Befestigung auf der Haut ist eine so innige, daſs dessen giftige Eigenschaften nicht in Betracht kommen. 8. Endlich ist durch den Zusatz des Antisepticums die Beschleunigung der Gerbung unter Erhöhung der Temperatur möglich.

Einem Berichte von O. N. Witt über die Fortschritte der *chemischen Technologie der Textilfasern* in Dingler's Journal[1]) konnte das Nachstehende entnommen werden. Der chemische Theil des Mather'schen *Bleichverfahrens* besteht danach in folgenden Operationen: Die Baumwollstücke werden nach dem Sengen einfach gewaschen oder benetzt und dann durch verdünnte Schwefelsäure von $2^1/_2{}^0$Bé. genommen. Sie bleiben dann eine Zeit lang liegen und werden hierauf gewaschen. Nun kommen sie, mit Natronlauge von $1^1/_2{}^0$Bé. imprägnirt, in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Korbwagen, mit denen sie direct in den Mather'schen Bäuchkessel gefahren werden. Der Natronlauge wird bisweilen etwas Natriumsulfit zugesetzt. Als Bäuchflüssigkeit wird entweder verdünnte Natronlauge oder auch Natronlauge und Harzseife verwendet (2000 Liter Wasser, 40 kg Aetznatron und 20 kg Harz). Mit dieser Flüssigkeit, welche beständig unten abgezogen und oben wieder über die Stücke gebraust wird, ist dann während sechs Stunden bei einem Dampfdrucke von $^2/_3$ Atmosphären zu kochen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgelassen und durch eine Lösung von 30 kg calcinirter Soda in 1700 Liter Wasser ersetzt, mit welcher weitere zwei Stunden bei $^1/_3$ Atmosphären Druck gekocht wird. Alsdann muſs,

1) Dingl. pol. J. 270, 273, 316.

immer noch im Bäuchkessel, mit heifsem Wasser und schliefslich mit kaltem Wasser gewaschen werden. Dieser Behandlung folgt dann noch ein Chlorkalkbad von $^1/_4$ ° Bé. und endlich ein Schwefelsäurebad von $2^1/_2$ ° Bé., worauf die Stücke gewaschen und getrocknet werden. — Beim *Bleichen wollener Gewebe* mit *Wasserstoffsuperoxyd* hat man es für nothwendig befunden, eine Substanz zu verwenden, welche die allmähliche Zersetzung des Peroxydes bewirkt; als solche Substanzen sind Seife, Wasserglas und von H. Köchlin Natriumdisulfit empfohlen worden. Kieselfluorverbindungen heben jedoch die bleichende Wirkung vollkommen auf. — Das *Bleichen* von *Stroh* geschieht entweder mittelst Chlorkalk oder schwefliger Säure, oder durch die Sonne. — Gionoli hat zur Wiedergewinnung der *Seife* aus den *Farbbädern* der Seidenfärber vorgeschlagen, die Farbbäder mit Eisenvitriol zu versetzen und die entstandene Eisenseife nach dem Abfiltriren und Abspülen unter einem Druck von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Atmosphären mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen. — Pinkney liefs sich in England die Anwendung von *Nickelsalzen* statt Kupfersalzen zum *Färben* und *Drucken* mit *Anilinschwarz* patentiren. — Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurde ein neuer, vom m-Amidophenol sich ableitender Farbstoff[1]) unter dem Namen *Nilblau* in den Handel gebracht. — Zur sicheren Fixirung der *substantiven Azofarbstoffe* wurde der Zusatz von Aetznatron zur Druckfarbe, sowie als Verdickungmittel Traganth, Mehl und etwas Marseillerseife empfohlen. Das *Aetzen* der mit substantiven Azofarbstoffen gefärbten Gewebe geschieht leicht mit Zinnsalz oder besser mit Zinnacetat, dem man entsprechende Farbstoffe beimischen kann. — Das von Green entdeckte *Primulin* (auch *Polychromin* genannt)[2]) ist ein gelber Farbstoff von unbekannter Zusammensetzung, der sich ohne Beize aus mit Kochsalz versetztem Bade absolut wasch- und seifenecht auf Baumwolle befestigen läfst, und welcher zur Erzeugung der sogenannten *Ingrainnüancen* dient. Wird ein damit gefärbtes Gewebe in eine angesäuerte Natriumnitritlösung getaucht, so wird das Gewebe

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2878 f. — [2]) Daselbst, S. 2876.

entfärbt, enthält aber die Diazoverbindung des Primulins, welche durch entsprechende Combination mit Phenolen oder Aminen in Azofarbstoffe übergeführt werden kann. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik brachte unter dem Namen *Alizarinschwarz* die *Natriumdisulfitverbindung* des von Roussin entdeckten *Naphtazarins*[1]) in den Handel. Dasselbe wird zum Grau- und Schwarzfärben von mit Chromsalzen angesottener Wolle oder zum Aufdruck für Baumwolle benutzt. — Dieselbe Fabrik empfahl nunmehr auch die *Alizarinfarbstoffe* zum *Wolldrucke* und gab hierzu eine Anzahl von Recepten an.

Ueber die Vorgänge beim *elektrischen Bleichprocefs* von Hermite[2]) hat sich zwischen C. F. Crofs und E. J. Bevan[3]) einerseits und F. Hurter[4]) andererseits eine Polemik entsponnen. Erstere suchten Ihre Ansichten durch Experimente mittelst eines eigens construirten *Apparates* zu stützen.

C. Koechlin[5]) beschrieb die Widerstandsfähigkeit der Schlichte in den *Bleichoperationen* der *Baumwolle* und das *Bleichverfahren* von H. Koechlin-Mather-Platt. Letzteres besteht in der Imprägnirung der gesengten Stoffe mit einer verdünnten Schwefelsäure von 2° Bé., dem Waschen, dem Kochen mit Harzseife (für 1 kg Baumwolle 1 Liter Wasser, 20 g Aetznatron, 20 g Sodasalz, 10 g Colophonium und 1 Centiliter Natriumdisulfit) bei $^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck, dem abermaligen Waschen, dem Alkalisiren und Waschen in den Kiers (Apparate von Mather-Platt), dem Bleichen in einem Chlorkalkbade von $^1/_4$° Bé. und dem Passiren einer Schwefelsäure von 1° Bé. während fünf Minuten.

P. Ebell[6]) machte zu den im vierten Hefte des von A. Delmart herausgegebenen Werkes „*Die Echtfärberei der losen Wolle in ihrem ganzen Umfange*“ in Bezug auf das Capitel über das *Bleichen* und *Weifsfärben der Wolle mittelst Wasserstoffsuperoxyd* einige kritische, durch Thatsachen aus der Praxis unterstützte Bemerkungen.

---

[1]) JB. f. 1870, 567. — [2]) JB. f. 1886, 2182 f. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 292; Monit. scientif. [4] 2, 889. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 726. — [5]) Monit. scientif. [4] 2, 1385. — [6]) Daselbst, S. 1443.

R. Ferrario[1]) studirte die Einwirkung von käuflichem *Wasserstoffsuperoxyd* auf verschiedene *Farbstoffe* und auf den *Farbstoff* des *rothen Weines.* Geringe Mengen der Farbstoffe wurden in etwa 2 ccm Wasser gelöst, hierzu zwei bis drei Tropfen Eisessig und 2 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung gefügt und das Ganze kurze Zeit gekocht. Unter den untersuchten basischen und sauren Theerfarbstoffen und den natürlichen Farbstoffen wurden bei diesem Vorgang nur einige durch die zugesetzte Essigsäure verändert; die ursprüngliche Farbe trat dann aber stets wieder beim Neutralisiren mit Ammoniak auf. Der Farbstoff des rothen Weines dagegen wurde unter diesen Umständen in ein braunes Gelb verwandelt.

H. de Chardonnet[2]) hat nunmehr gefunden, dafs sich zur theilweisen *Denitrirung* von *Pyroxylin*[3]) die Behandlung desselben in einem Bade von Salpetersäure der Dichte 1,32 bei einer Temperatur von 32 bis 35° eignet. Man wäscht den Stoff sodann rasch mit lauwarmem Wasser aus und läfst ihn hierauf in einem Strome lauwarmer Luft trocknen. Soll das Pyroxylin *gefärbt* werden, so taucht man es nach dem Waschen in eine Farbstofflösung, wäscht es hierauf mit kaltem Wasser und läfst es schliefslich in lauwarmer Luft trocknen. Wird dieses Verfahren auf die *künstliche Seide* angewendet, so ist es unnöthig, in die Mutterlösung Metallchlorüre oder oxydirbare organische Basen oder Alkaloïde einzutragen.

J. Hauff[4]) stellte mehrbasische *rhodanwasserstoffsaure Aluminiumsalze* dar, durch Auflösen von Thonerdehydrat in den Lösungen von neutralem Rhodanaluminium[5]). Die vierfach basische Verbindung $Al_5(CNS)_3(OH)_{12}$ soll sich ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen lassen und dann wieder unverändert in Wasser löslich sein. Diese Salze können als *Beizen* in der Färberei und im Zeugdruck Verwendung finden.

L. Whiteley[6]) besprach in einem Aufsatze die Verwendung

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 878 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 913 (Patent). — [3]) JB. f. 1887, 2693. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 327 (Patent); Chem. Centr. 1888, 843 (Patent). — [5]) Vgl. JB. f. 1883, 1784. — [6]) Monit. scientif. [4] 2, 842.

der *Chromverbindungen* als *Beizen* in der Färberei. Er fand, dafs Wolle, in einer Lösung von Dichromat gekocht, kein Chromoxyd bildet, dafs jedoch letzteres entsteht, sobald die Dichromatlösung mit Schwefelsäure angesäuert wurde.

R. Köpp und Comp.[1]) empfahlen als *Beizen* in der Färberei das *Chromfluorid*, $Cr_2Fl_6 . H_2O$, oder die *Chromoxyfluoride*, welche durch Auflösen von Chromhydroxyd in Flufssäure zu erhalten sind. Alle Chromfluoride scheiden beim Erwärmen ihrer Lösungen Chromhydroxyd aus.

H. Lange[2]) hat zahlreiche *Färbe- und Beizversuche* mit *Fluorchrom*[3]) auf Wolle ausgeführt und durchweg günstige Resultate erhalten. Das Ansieden der Wolle mit dieser Beize mufs in einem Holzgefäfse geschehen, da Kupfer von derselben angegriffen wird.

E. de Haën[4]) hat ein Verfahren zur Darstellung der *Doppelverbindungen des Antimonfluorids* mit *Alkalichloriden* aufgefunden[5]). Diese Doppelsalze entsprechen der allgemeinen Formel $SbFl_3 . R'Cl$, worin R' die einwerthigen Alkalimetalle oder das Ammonium bezeichnet. Dieselben werden erhalten durch Zusammenmischen von Antimonfluorid mit den wässerigen Lösungen berechneter Mengen der Alkalichloride und Eindampfen zur Krystallisation. Sämmtliche Doppelsalze sind weder hygroskopisch, noch enthalten sie Krystallwasser. Das *Antimonfluorid-Chlornatrium* krystallisirt in Nadeln oder Drusen und ist in Wasser leicht löslich. Das *Antimonfluorid-Chlorkalium* bildet prachtvolle Krystalle; 100 Thle. Wasser von 24° lösen 51 Thle. dieses Salzes auf, bei Siedetemperatur löst Wasser das Dreifache seines Quantums. *Antimonfluorid-Chlorammonium* bildet ebenfalls gut ausgebildete, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die wahrscheinlich jenen des Kaliumdoppelsalzes isomorph sind. Sämmtliche Doppelverbindungen sollen als Ersatz des *Brechweinsteins* in der *Färberei* dienen.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 809 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1432 (Patent). — [2]) Dingl. pol. J. 268, 373. — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 901 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 656 (Patent). — [5]) Vgl. nachstehenden Auszug.

Derselbe[1]) hat gefunden, dafs das *Antimonfluorid* auch mit den *Alkalisulfaten Doppelverbindungen* eingeht. Diese Doppelsalze besitzen die allgemeine Formel $SbFl_3 . SO_4R'_2$, worin R′ wiederum die Alkalimetalle, beziehungsweise das Ammonium bezeichnet. Auch diese Doppelsalze werden durch Eindampfen von Antimonfluorid mit den Lösungen der Sulfate bis zur Krystallisation gewonnen. *Antimonfluoridschwefelsaures Natrium*, $SbFl_3 . SO_4Na_2$, krystallisirt in kleinen Prismen; das entsprechende *antimonfluoridschwefelsaure Kalium*, $SbFl_3 . SO_4K_2$, krystallisirt drusenförmig. Das technisch wichtige *antimonfluoridschwefelsaure Ammonium*, $SbFl_3 . SO_4(NH_4)_2$, krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems und scheidet sich stets aus den Laugen im reinen Zustande ab. Von allen diesen Doppelsalzen löst sich jenes des Ammoniums am leichtesten, indem 1 Thl. Wasser von 24° 1,4 Thle. des Salzes und 1 Thl. siedendes Wasser sogar 15 Thle. Salz auflösen. Das letztgenannte Salz ist nicht hygroskopisch und ist ebenfalls dazu bestimmt, den *Brechweinstein*[2]) in der *Färberei* zu ersetzen.

P. Gaedt[3]) untersuchte ein *Kaliumantimonoxalat*[4]) von der Firma R. Köpp und Comp. in Oestrich am Rhein und fand, dafs dasselbe mit 8 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

A. Gawalowski[5]) hat unter den als *Weinsteinersatz* in den Handel kommenden Hülfsstoffen auch ein *krystallisirtes Magnesiumdisulfat* von der annähernden Formel $MgO . 2SO_3 . 9H_2O$ gefunden. Bei Untersuchung des gewöhnlich als Weinsteinersatz dienenden technischen *Natriumdisulfats* fand Er, dafs dieses Salz wahrscheinlich ein Gemenge von verschieden sauren Sulfaten sei.

M. Kretzschmar[6]) erhielt eine gut verwendbare *Antimonbeize* durch Auflösen von Antimonoxyd in einer sauren Flüssigkeit, welche durch Gährung der vom Eiweifs befreiten, Milchzucker enthaltenden Molken gewonnen werden kann.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 901 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 656 (Patent). — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 509. — [4]) JB. f. 1870, 645; f. 1885, 2212, 2213. — [5]) Chem. Centr. 1888, 1109, 1540. — [6]) Daselbst, S. 1192 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 2, 1454.

Nach A. Frey[1]) reagirt das von de Haën[2]) in den Handel gebrachte *„Antimonsalz“*, $SbFl_3 . (NH_4)_2SO_4$, stark sauer und greift Glas und Metalle an, weshalb man bei dessen Verwendung Holzbottiche benutzt. 4 g des Salzes mit 2 g krystallisirter Soda in Lösung versetzt, fixiren in ausgezeichneter Weise Tannin auf der Gewebsfaser.

H. Grofs[3]) empfahl zum *Schwarzfärben* von *Baumwolle* ein Färbebad, bestehend aus $^1/_2$ kg Haidekrautabkochung, 12 kg Blauholzextract, 1 kg Kupfervitriol, 50 g chromsaures Kalium, 50 g Borax, 50 g Natriumdicarbonat und 1 kg Quercitron oder Catechu.

P. Richard[4]) hat, von der Ansicht ausgehend, dafs die *Wolle* (und auch die Seide) das Verhalten einer Amidosäure zeigt, Versuche ausgeführt, die Amidogruppen dieser Textilfaser mittelst salpetriger Säure zu diazotiren. Beim 24 stündigen Einlegen der Wolle in eine angesäuerte Nitritlösung von 15° nahm dieselbe in der That die Eigenschaft an, in einer alkalischen Lösung von *Phenolen* (wie Phenol, Resorcin, Pyrogallussäure, α- und β-Naphtol) mehr oder weniger lebhaft gefärbt zu werden. Wurde diese diazotirte Wolle längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und in eine Lösung von Diazonaphtalinchlorid eingetragen, so entstand ebenfalls eine lebhafte Färbung. Er ist somit der Meinung, dafs die Wolle in der That eine *Diazoverbindung* liefert, welche jedoch sehr stabil ist.

E. Knecht[5]) hat Studien begonnen zur Aufklärung der *chemischen Vorgänge*, welche beim *Färben* von *Wolle* und *Seide* mit den *basischen Theerfarben* stattfinden. Die bis jetzt mit Wolle und Seide einerseits und mit Fuchsin, Chrysoïdin und Krystallviolett andererseits ausgeführten quantitativen Versuche haben ergeben, dafs die Salzsäuremenge im Färbebade vor und nach dem Färben nahezu die gleiche ist, dafs das Färbebad nach dem Färben neutral reagirt und Ammoniak (wahrscheinlich auch

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 484 (Ausz.). — [2]) Siehe diesen JB., S. 2864 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 381 (Patent). — [4]) Monit. scientif. [4] 2, 1379. — [5]) Ber. 1888, 1556.

andere basische Körper) enthält. Demnach ist das Färben thierischer Fasern mit den basischen Theerfarben nicht eine einfache mechanische Absorption, sondern eine quantitative chemische Umsetzung. Diese Ansicht wird noch dadurch bekräftigt, dafs sich Wolle in der farblosen, wässerigen Lösung von Rosanilin (ohne Gegenwart einer Säure) intensiv fuchsinroth färben läfst. Wahrscheinlich sind es die in complicirten Verbindungen in der Wolle enthaltenen Amidosäuren, welche im Stande sind, mit den Farbbasen schwer oder nicht lösliche Lacke einzugehen.

Derselbe[1]) hat auch zahlreiche Versuche über die Absorption gewisser *Reagentien* durch die *Gespinnstfasern* ausgeführt und gefunden, dafs *Wolle*, *Seide* und *Baumwolle* gemeinschaftlich die Eigenschaft besitzen, Säuren aus verdünnten Lösungen zu absorbiren. Bei der Siedehitze erscheint die Affinität zu Schwefelsäure am gröfsten für Wolle, dann folgt Baumwolle und zuletzt Seide. Durch Kochen mit Wasser wird die freie Säure aus der Faser langsam und nur theilweise ausgezogen. Die in der Wolle fixirte und daraus nicht mehr entfernbare Schwefelsäure beträgt 2,3 Proc. der Wolle. Wolle absorbirt gegenüber Baumwolle beträchtlich mehr Kalilauge; die Lauge kann aber gänzlich durch Kochen mit Wasser entfernt werden. Neutrale Salze werden von den Fasern kaum absorbirt, Alaun jedoch in sehr beträchtlicher Menge, wobei basisches Thonerdesulfat fixirt wird, während freie Schwefelsäure in Lösung bleibt.

Derselbe[2]) hat gefunden, dafs man beim Kochen von *Schafwolle* mit einer verdünnten Schwefelsäure (2 Thln. Säure und 3 Thln. Wasser) in etwa zwei Stunden beinahe eine vollständige Lösung erhält, welche, mit Wasser verdünnt und filtrirt, von hellbrauner Farbe ist und die Fähigkeit besitzt, mit den wässerigen Lösungen der sauren Theerfarbstoffe zusammengebracht, intensiv gefärbte Niederschläge zu erzeugen, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, sich aber in

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 708; Monit. scientif. [4] 2, 1459. — [2]) Ber. 1888, 2804.

in Alkalien mit Leichtigkeit auflösen. Aus den alkalischen Lösungen werden die Lacke durch Säuren wieder niedergeschlagen. Mit Gerbsäure erhält man in der ursprünglichen schwefelsauren Lösung einen voluminösen, grauen Niederschlag, während Kaliumdichromat einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugt. Beim sorgfältigen Neutralisiren der Lösung bildet sich ein käsiger Niederschlag, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet eine harte, braune, amorphe *Substanz* vorstellt, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwer auflöst. Leucin und Tyrosin geben in saurer Lösung mit den sauren Theerfarbstoffen nicht die geringste Trübung. Von Farblacken wurden zwei hergestellt und näher untersucht, nämlich jener mit Krystallponceau 6R (Cassella) und der mit Löslichblau erhaltene. Auch die Lösung von Wolle in verdünnter Natronlauge giebt nach dem Ansäuern und Abfiltriren mit den sauren Theerfarben unlösliche Lacke. Lösungen von Seide in verdünnter Schwefelsäure verhalten sich den entsprechenden Lösungen von Wolle ganz ähnlich.

F. Breinl[1]) hat das Studium der Ursachen des ungleichmäfsigen Anfallens vieler *Farbstoffe* auf *Schafwolle* und des hierdurch bedingten Fleckigwerdens der letzteren begonnen. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung, Aetznatron- und Seifenlösung auf Schafwolle, Trocknen der so behandelten Waare, etwaiges Decatiren (Dämpfen) derselben und nachfolgendes Ausfärben mit sauren und basischen Farbstoffen konnten ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wie sie in der Praxis häufig vorkommen. Solche beschädigte Stellen erscheinen dann häufig auch brüchig. Von den einfachen Zersetzungsproducten der Wolle sind es nur die Alkalisalze des Leucins, welche mit Säurefarbstoffen und Beizen Niederschläge erzeugen[2]). Wird Schafwolle mit Wasser auf 150° erhitzt, so geht sie allmählich in Lösung; letztere reagirt alkalisch und läfst beim Ansäuern einen flockigen, klebrigen Niederschlag fallen. Diese Flüssigkeit fällt die Salze der Erd- und Schwermetalle

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 690. — [2]) Vgl. voranstehende Auszüge.

(ausgenommen Chromate) und giebt mit basischen und Benzidinfarbstoffen gefärbte Niederschläge; mit Säurefarbstoffen entstehen erst nach dem Ansäuern Niederschläge. Wird die früher schwach angesäuerte Lösung filtrirt, so giebt das Filtrat mit allen Säurefarbstoffen intensiv gefärbte Fällungen und auch mit Kaliumdichromat einen gelben Niederschlag. Ebenso giebt eine Lösung, erhalten durch Kochen von Wolle in verdünnter Salzsäure, mit Säurefarbstoffen und mit Kaliumdichromat Fällungen. Ein ähnliches Resultat erhält man mit Lösungen, welche aus Schafwolle durch Erhitzen mit Natronlauge von 10° Bé. erhalten worden sind. In diesem Falle ergiebt sich eine flockige Ausscheidung; das Filtrat hiervon liefert, neutralisirt mit basischen Farbstoffen und Beizen, Fällungen nach dem Ansäuern mit Säurefarbstoffen.

E. Schunck[1]) hielt einen Vortrag über die *Theorie des Färbens.*

P. Julius[2]) veröffentlichte einen Bericht über die *Fortschritte in der Färberei, Druckerei und Bleicherei* im zweiten Semester des Jahres 1887 und einen solchen über die *Fortschritte in der Farbstoffindustrie, der Färberei und Druckerei* in der ersten Hälfte des Jahres 1888.

E. J. Mills und J. Buchanan[3]) haben ein Verfahren zur *photochemischen Bestimmung* von *Farbentönen* angegeben, welches im Wesentlichen darauf beruht, dafs gleich grofse Gewebsstücke gleichzeitig auf eine isochromatische Platte photographirt werden. Mit dem erhaltenen Negativ werden mehrere Copien auf Bromsilbergelatinepapier gemacht, so dafs man das auf letzteren vorhandene Silber quantitativ bestimmen kann. Die Bestimmung des Silbers in der Asche der je einer Farbennüance entsprechenden Positive wurde durch Titration mit Kaliumchromat vorgenommen.

C. H. Ridsdale[4]) empfahl einen von Ihm construirten *Apparat* für *colorimetrische Bestimmungen.*

W. J. Russel und Abney[5]) erstatteten einen Bericht über

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 815. — [2]) Monit. scientif. [4] 2, 831, 1401. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 309, 378. — [4]) Daselbst, S. 70. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 124, 144, 166.

Ihre Untersuchungen betreffs der Einwirkung von *Licht* auf *Wasserfarben*. Im Wesentlichen fanden Sie, dafs Mineralfarben besser dem Lichte widerstehen als organische Farbstoffe, dafs die Einwirkung von Feuchtigkeit und Sauerstoff von Einflufs ist und dafs die gröfste Veränderung durch die blauen und violetten Strahlen hervorgerufen wird.

J. Joffre[1]) hat Versuche über die Echtheit der auf Textilstoffen befestigten *Farben* gegen das *Licht* ausgeführt, aus welchen hervorgeht, dafs die Lichtechtheit abhängig ist von der Menge des fixirten Farbstoffes und der Feuchtigkeit der Luft während der Belichtung.

B. Lindenberg[2]) schlug eine *Indigoküpe* für *Wollfärbereien* vor, welche aus Mehl, Indigo und krystallisirter Soda hergestellt wird.

F. Breinl[3]) stellte in einer Tabelle die Reactionen (mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig, Kochsalz, Natronlauge, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure) von *Orseille* und den als Verfälschungsmittel derselben in Frage kommenden Theerfarbstoffen zusammen und fand, dafs das Prüfungsverfahren von Liebmann und Studer[4]) zuverlässig ist zur Auffindung von *Rosanilinfarbstoffen* in Orseilleextracten.

A. W. Stokes[5]) besprach die Verwendung *arsenhaltiger Farben* bei Gegenständen des Hausgebrauches. Th. T. P. Bruce Warren[6]) schrieb hierzu einige Bemerkungen.

T. L. Phipson[7]) schrieb einen Aufsatz über *chinesische Seidenfarben*.

R. Lepetit[8]) gab Tabellen zur Erkennung von etwa 60 neuen *künstlichen Farbstoffen* auf der Faser an. Als Reagenzien kamen Schwefelsäure von 66° Bé., Salzsäure von 21° Bé., 10procentige Natronlauge, concentrirte Ammoniakflüssigkeit und salzsaure Zinnchlorürlösung in Anwendung. Auf diese Tabellen kann hier nur verwiesen werden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 860. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1075 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 175 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1886, 1987 f. — [5]) Chem. News 58, 189. — [6]) Daselbst, S. 206 (Corresp.). — [7]) Daselbst 57, 203. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 535.

F. Knapp[1]) hat Seine Studien über das *Ultramarinblau* auf *nassem Wege* fortgesetzt[2]) und Sich nunmehr mit der Zusammensetzung und dem Verhalten der *Natrium-Schwefelleber* beschäftigt. Durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von Natriumcarbonat und Schwefel, unter Ausschlufs der Luft, gelang es zunächst, bei dunkler Rothgluth zu einem constanten Product zu gelangen (aus 100 Thln. Natriumcarbonat im Mittel 167,9 Thle. des Productes), welches bei heller Rothgluth plötzlich abermals Schwefel ausscheidet und endlich in ein ganz feuerbeständiges Product (aus 100 Thln. Natriumcarbonat im Mittel 150,6 Thle. des neuen Körpers) übergeht. Das Wesentliche für den vorliegenden Procefs ist nun die Entbindung von Schwefel aus dem ersten Producte bei einer Temperatur, die weit über dem Siedepunkte des Schwefels liegt. Beim Auflösen dieser Schwefelleber zeigt es sich, dafs in derselben ein schwarzer Niederschlag enthalten ist, der sich aber durch einfache Decantation nicht gewinnen läfst, da er beim Waschen mit Wasser rasch graulichgelb wird; behandelt man denselben jedoch vor dem Waschen mit einer Cyankaliumlösung, welche vorhandenes Schwefeleisen aufnimmt, so läfst sich der schwarze Niederschlag ohne Mühe auswaschen und abfiltriren. Dieser Niederschlag ist das färbende Princip der Schwefelleber; der Körper ist identisch mit der von Magnus im Jahre 1854[3]) entdeckten *schwarzen Modification des Schwefels*. Dieser Schwefel ist ungemein widerstandsfähig; er löst sich weder in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, noch in fetten Oelen bei 200°. Er verflüchtigt sich unter Abschlufs der Luft selbst bei voller Glühhitze nicht. An der Luft erhitzt, wird er noch unterhalb Glühhitze plötzlich schwebend und beweglich, bei Glühhitze verbrennt er zu schwefliger Säure unter Lichterscheinung. Er wird weder von kochenden Aetzalkalilaugen, noch von concentrirten Säuren gelöst; auch Salpetersäure oder Königswasser, oder Salpetersäure und Kaliumchlorat greifen diesen Schwefel nicht an. Beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron und Salpeter wird er

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 48; Monit. scientif. [4] 2, 1209. — [2]) JB. f. 1885, 2219. — [3]) JB. f. 1854, 303, 305.

jedoch rasch aufgeschlossen und in Schwefelsäure übergeführt. Trocken bildet er ein schwarzes, zartes Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet, lebhaften, metallischen Glanz zeigt. Die Grundbedingung für die Bildung dieser Modification des Schwefels ist die plötzliche Einwirkung eines höheren Hitzegrades auf den gelben Schwefel, weit über dessen Siedepunkt. Daher macht sich dieser schwarze Schwefel sehr häufig bemerkbar (z. B. beim längeren Brennen von gelbem Schwefel, beim Erhitzen von gelbem Schwefel mit ganz geringen Mengen Oel, Kohle, Platin und besonders Schwefelmetallen). Im sogenannten *Spencemetall* (gewonnen durch Zusammenschmelzen von Schwefeleisen mit Schwefel) ist der Schwefel ebenfalls in der schwarzen Modification enthalten. Aus diesem Metall ausgeschieden oder nach Magnus' Vorschrift hergestellt, tritt er mehr feinkörnig oder in opaken Blättchen von tiefschwarzer Farbe auf. Nur in sehr dünnen Schichten ist er transparent und zeigt dann eine reiche blaue Farbe. Wird er in schmelzenden, farblosen Medien (Borax, Kochsalz, Chlorkalium, Natriumsulfat) fein vertheilt, so verleiht er der Schmelze eine mehr oder weniger reine blaue Farbe. Wird Rhodankalium überhitzt, so wird aus demselben schwarzer Schwefel ausgeschieden, der dem schmelzenden Cyankalium eine blaue Farbe giebt. Als blauen Anflug kann man auch diese Modification erhalten, wenn man gelben Schwefel in einen mäfsig glühenden Platintiegel wirft, oder wenn man über erhitzten Bleiglanz schweflige Säure, Schwefelsäureanhydrid oder Chlorwasserstoff leitet. Auch verleiht der schwarze Schwefel, gallertigen Niederschlägen beigemischt, diesen eine mehr oder weniger blaue Färbung. Diese Modification des Schwefels ist es denn auch, welche, durch das schmelzende Schwefelnatrium fein vertheilt, die blaue Farbe des *Ultramarins* auf nassem Wege bedingt. — *Kaliumschwefelleber* zeigt das eigenthümliche Verhalten der Natriumschwefelleber nicht; man kann demnach auch mit derselben kein Ultramarinblau erzeugen.

H. Sattler[1]) führte eine mikroskopische Untersuchung des

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 35 bis 47.

hitzt, wodurch z. B. *Tetraamidoditolylphenylmethansulfat*, $C_{21}H_{24}N_4 . 2H_2SO_4$, als sandiges Pulver abgeschieden wird; letzteres Salz würde direct durch Erhitzen seiner salzsauren Lösung unter Druck auf 160° in *Hydrodiamidodimethylphenylacridin* übergeführt werden. — Nach dem zweiten Zusatzpatente Desselben[1]) kann bei der Darstellung der Benzoflavine der Benzaldehyd durch seine Substitutionsproducte, wie Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd ersetzt werden. Es lassen sich auf diese Art beispielsweise *Tetraamidotritolylmethan* und *Nitrotetraamidoditolylphenylmethan*, sowie aus letzterem ein *Pentaamidoderivat* darstellen und weiter auch *substituirte Benzoflavine* erhalten. — Endlich kann man nach dem dritten Zusatzpatente Desselben[2]) durch directes Nitriren von *Tetraamidoditolylphenylmethan* eine *Nitroleukobase* erhalten, welche wahrscheinlich mit der durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit m-Toluylendiamin gewonnenen identisch ist. Durch Reduction wird dieselbe in ein *Pentaamidoditolylphenylmethan* übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein *Hydrotriamidodimethylphenylacridin* gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein dem *p-Amidobenzoflavin* genau gleich färbendes *Amidobenzoflavin*.

Dahl und Comp.[3]) haben sich ein Verfahren zur Darstellung in Wasser löslicher, *indulinähnlicher Farbstoffe* patentiren lassen. Erwärmt man danach ein Gemenge von *p-Phenylendiamin*, salzsaurem p-Phenylendiamin und *Nitrobenzol* unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, wie Eisenchlorür, auf etwa 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffes statt, welcher tannirte Baumwolle graustichig anfärbt[4]). Bei diesem Verfahren können ersetzt werden: Das salzsaure p-Phenylendiamin durch die salzsauren Salze von Anilin, Toluidin oder m-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitroanilin u. s. w. Die Farbstoffe werden unter dem Einflusse oxydirender Mittel geschwärzt.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 918 (Patent). — [2]) Daselbst. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 812 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1476 (Patent). — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 2194; f. 1887, 2705.

Dieselben[1]) haben gefunden, dafs durch Einwirkung von *p-Phenylendiamin* auf *Azophenin* oder *Azoparatolin* in Gegenwart von Benzoësäure (oder von salzsaurem p-Phenylendiamin)[2]) bei 130 bis 140° *röthlichblaue*, bei 180° *grünlichblaue*, in Wasser lösliche *Induline* entstehen, welche mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr echt blau färben.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein[3]) hat gefunden, dafs durch Condensation von *Phtalsäureanhydrid* mit *m-Amidophenol*, bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure, das Prototyp einer ganzen Reihe von *gelb-* bis *violettrothen Phtaleïnfarbstoffen* entsteht, welche als „*Rhodamine*" bezeichnet werden. Dieselben sind den Fluoresceïnen analog constituirt und unterscheiden sich von diesen insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiden salzbildenden Gruppen. Das einfachste *Rhodamin*, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$, wird in folgender Weise dargestellt: 1,4 kg krystallisirtes, salzsaures m-Amidophenol werden in 10 kg Schwefelsäure (66° Bé.) eingetragen und nach erfolgter Auflösung mit 2 kg Phtalsäureanhydrid versetzt. Das Gemisch wird drei bis vier Stunden auf 180 bis 190° erhitzt, die dunkelrothbraune Schmelze nach dem Erkalten in etwa 80 Liter Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Das nach zwölfstündigem Stehen krystallinisch ausgeschiedene *Rhodaminchlorhydrat* wird abfiltrirt und aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Der Farbstoff bildet grüne, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, besser in heifsem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte, grüne Fluorescenz. Aus einer wässerigen Lösung des Farbstoffes scheidet Kalilauge die freie *Farbbase* in schwer löslichen Krystallschuppen ab. Die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt sich auf Zusatz von Brom eosinroth

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 325 (Patent). — [2]) Vgl. O. N. Witt, JB. f. 1887, 1137 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 682, 920 (Patente); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 429, 635 (Patente).

und scheidet, mit Wasser vermischt, einen scharlachrothen, in Alkalien löslichen Niederschlag ab. Die Rhodaminsalze können leicht auf tannirter Pflanzenfaser fixirt werden; zu Wolle und Seide haben dieselben geringere Affinität. *Alkylirte Rhodamine* lassen sich entweder durch Alkylirung der Rhodamine mit Jodalkylen oder besser aus den bisher unbekannten *alkylirten m-Amidophenolen* gewinnen. Als Beispiel für die Darstellung letzterer Körper wurde jene des *Dimethyl-m-amidophenols* (Schmelzpunkt 86°) angeführt. Danach wird m-Amidodimethylanilin in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mittelst Natriumnitrit diazotirt und die Lösung des entstandenen Diazokörpers auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt. Hierauf übersättigt man mit Soda, extrahirt mit Aether oder Benzol, destillirt zuerst das Lösungsmittel, dann im Vacuum den Rückstand über und krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn um. Dieselben alkylirten m-Amidophenole lassen sich auch aus den m-Amidophenolen durch directe Alkylirung gewinnen. Zur Darstellung von *Tetramethylrhodamin* werden in einem mit Rührwerk versehenen Kessel 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichstem Luftabschluſs vier bis fünf Stunden auf 170 bis 175° erhitzt; das das *phtalsaure Salz* des *Tetramethylrhodamins* enthaltende grüne, krystallinische Schmelzproduct wird zweckmäſsig mit heiſser Sodalösung zerlegt und die Farbbase in das salzsaure Salz übergeführt. Letzteres besitzt in wässeriger Lösung eine starke, orangegelbe Fluorescenz. Die mit Alkalien abgeschiedene *Farbbase* löst sich leicht in Alkohol, in Wasser dagegen nur schwer. Dieselbe färbt animalische Fasern im neutralen oder schwach essigsauren Bade von Rosa bis zum vollen Carmoisinroth. — Nach einem Zusatzpatente derselben Fabrik[1]) kann bei der Darstellung der *Rhodamine* das Dimethyl-m-amidophenol durch *Phenyl-m-amidophenol* (*m-Oxydiphenylamin*) ersetzt werden, wodurch mit Phtalsäureanhydrid ein *symmetrisches Diphenylrhodamin* entsteht. Nimmt man auſserdem statt Phtalsäureanhydrid das Anhydrid

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 920 (Patent).

der *β-Oxyphtalsäure*, so erhält man das *symmetrische β-Oxydiphenylrhodamin*. Ferner können an Stelle des Phtalsäureanhydrides auch das Anhydrid der Dichlorphtalsäure oder die Phtalsäuren selbst in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels resp. bei höherer Temperatur verwendet werden.

E. Weingärtner[1]) beschrieb einen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten neuen Farbstoff, das *Rhodamin* (S. 2873). Dasselbe ist das Chlorhydrat einer Farbbase und scheint das erste Glied einer neuen Farbstoffgruppe zu sein. Es färbt mit Gerbsäure gebeizte Baumwolle schön bläulichroth an, zieht jedoch nicht auf Thonerde- und Eisenbeizen. Die Lösungen in Alkohol und Essigsäure sind bläulichroth und zeigen zinnoberrothe Fluorescenz, welche beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wieder auftritt; die Lösung in Chloroform ist farblos und fluorescirt grünlichgelb. Durch Zink und Essigsäure oder Salzsäure wird der Farbstoff zu einer Leukobase reducirt; giefst man die entfärbte, mit Natriumacetat neutralisirte Lösung auf Papier und trocknet in der Wärme ein, so erscheint die ursprüngliche Farbe wieder.

Nach einem Patente[2]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein werden zur Darstellung der *Nitrosodialkyl-m-amidophenole* die dialkylirten m-Amidophenole[3]) in Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer gekühlten Lösung von Natriumnitrit versetzt, worauf sich die *salzsauren Salze* der Nitrosoverbindungen in gelben Kryställchen abscheiden. Durch Condensation derselben mit *α-Naphtylamin*, *Monoäthyl-* und *Dimethyl-α-naphtylamin* werden *blaue, basische Farbstoffe* erhalten, welche animalische Fasern im neutralen oder schwach sauren Bade, und mit Tanninbeizen versehene Baumwolle färben.

Nach einem Patente[4]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein kann man durch Verschmelzen des *Anilidonaphtochinonanils* (Naphtochinondianilid) oder dessen Generatoren mit salzsaurem Anilin und Anilin einen *rothen*, *basi-*

[1]) Chem. Centr. 1888, 352 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 921 (Patent). — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2874. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 921 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 641 (Patent).

schen Naphtalinfarbstoff erhalten, der sich sulfuriren läfst. Die Farbbase $C_{28}H_{21}N_3$ gehört nach ihrem Gesammtverhalten der Indulinreihe an. Einen rothen Farbstoff liefern bei derselben Behandlung auch: α-Naphtochinon, Monochlor-α-naphtochinon (Schmelzpunkt 109 bis 111°), Oxy-α-naphtochinon, Anilido-α-naphtochinon und Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin.

Behandelt man nach Angabe von L. Durand und Huguenin[1]) *Dioxynaphtalin* bei Gegenwart eines Condensationsmittels mit *Anilin*, *Anisidin* oder deren *Homologen*, so bilden sich unter Austritt von Wasser *Abkömmlinge* des *Naphtylendiamins*. So erhält man aus Anilin, salzsaurem Anilin und Dioxynaphtalin bei 140 bis 180° ein *Diphenylnaphtylendiamin*, $C_6H_5NHC_{10}H_6NHC_6H_5$. Dasselbe ist ein weifser, fester, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslicher, in kaltem Alkohol, Holzgeist und Amylalkohol wenig löslicher, in Aether, siedendem Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslicher Körper, der bei 163,5° schmilzt. Werden diese substituirten Naphtylendiamine mit alkoholischen oder essigsauren Lösungen der Nitrosoderivate der tertiären, aromatischen Amine erwärmt, so bilden sich leicht *violette* bis *blaue Farbstoffe*. *Diphenylnaphtylendiamin* und *Nitrosodimethylanilin* geben auf diese Weise einen in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Wasser leicht löslichen *Farbstoff*, der gebeizte Baumwolle, Seide und Wolle blau färbt; die entstehende Farbe wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert.

A. G. Green[2]) berichtete über das von Ihm entdeckte „*Primulin*“, welches ein in heifsem Wasser und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz lösliches, gelbliches Pulver bildet. Es ist eine Amidosulfosäure und färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder alkalischem Bade direct primelgelb an. Das erzielte Gelb ist ziemlich waschecht und gegen Alkalien widerstandsfähig, durch Säuren wird es goldgelb. Reductionsmittel greifen es nicht an, durch Chromsäure wird es olivenfarbig, durch Hypochlorit beim Kochen orangegelb. Es dient das mit

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 207 (Patent). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 7, Märzheft; Monit. scientif. [4] 2, 996.

Primulin erzeugte Gelb zur Herstellung sogenannter „*Ingrainfarben*". Durch Diazotiren auf der Faser, sowie Combiniren mit Phenolen und Aminen werden daraus verschiedene Azofarben erzeugt, welche aufserordentlich echt (gleich den Alizarinfarben) sind. Werden diese Ingrainfarbstoffe aufserhalb der Faser erzeugt, so erscheinen sie leicht löslich, so dafs man annehmen mufs, dafs die Faser eine sehr innige Verbindung mit den Farbstoffen eingeht. Für die Herstellung hellerer Ingrainfarben (Roth, Orange) ist die Benutzung von Kupfergefäfsen zu vermeiden, da sonst leicht trübe Nüancen entstehen. Werden zur Combination Amine oder deren Sulfosäuren verwendet, so können die erhaltenen Farben, welche Amidoazokörper sind, von Neuem diazotirt und mit Phenolen oder Aminen gepaart werden. Aufserdem wirken Primulin und die Ingrainfarben als starke Beizen für alle basischen Farbstoffe, so dafs hierdurch zahlreiche Nüancen und Schattirungen möglich sind. Diese Farbstoffe sind für alle Textilfasern anwendbar; auch für den Druck lassen sich dieselben benutzen. Reducirt man diazotirtes Primulin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so bildet sich das Hydrazin; durch Combination mit Aldehyden oder Ketonen lassen sich neue gelbe Farbstoffe erhalten, welche jedoch wenig lichtbeständig sind. Das diazotirte Primulin ist gegen Säuren ziemlich beständig, wird jedoch durch heifse Alkalilösung schnell zerstört; sehr leicht kann es durch combinirte Einwirkung von Luft und Licht zerfallen. Die Ingrainfarben können durch Kochen mit Natriumhydrosulfit in Primulin zurückverwandelt werden, ohne dafs Farbstoff dabei verloren geht.

A. Bernthsen[1]) hat Seine Studien in der *Methylenblaugruppe*[2]) fortgesetzt; Er berichtete nunmehr über den Eintritt von *Schwefel* in *aromatische p-Diamine*, die Constitution des *Methylenroths*[3]) und über neue Synthesen von *Farbstoffen* der *Indamin-* und *Thiodiphenylamingruppe*. Behandelt man Methylenroth mit nascirendem Wasserstoff, so entsteht Schwefelwasserstoff neben *p-Amidodimethylanilinmercaptan*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_{[4]}(NH_2)_{[1]}(SH)_2$.

[1]) Chem. Centr. 1888, 1609 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2223 f. — [3]) JB. f. 1885, 2224.

Dieser Körper ist basisch, verhält sich ähnlich dem Amidodimethylanilin selbst, bildet als Mercaptan ein *Zinksalz* und oxydirt sich leicht zu dem entsprechenden *Disulfid*, $(C_8H_{11}N_2S)_2$. Es ist ein Derivat des von Hofmann [1]) entdeckten o-Amidophenylmercaptans, bildet wie dieses ein *Aethylenderivat* und bei der Einwirkung von salpetriger Säure das *Diazothiodimethylanilin*, $C_6H_3[N(CH_3)_2$, –S–N=N–]. Behandelt man Methylenroth mit verdünntem Alkali oder Ammoniak, so zersetzt sich dasselbe vollständig unter Bildung des bereits erwähnten Disulfides und der krystallisirten *p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure*, $C_6H_3[N(CH_3)_2, NH_2, S–SO_3H]$. Synthetisch kann diese Säure aus p-Amidodimethylanilin durch Einwirkung von Sauerstoff bei Gegenwart von unterschwefliger Säure erhalten werden. Auf ähnlichem Wege kann man aus den entsprechenden p-Diaminen die *p-Amidodiäthylanilinthiosulfosäure*, die *Tetramethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* und die *p-Phenylendiaminthiosulfosäure* gewinnen, sowie diese in die zugehörigen Mercaptane überführen. Werden diese Schwefelderivate des Amidodimethylanilins mit Chromat bei Gegenwart von Dimethylanilin oxydirt, so bilden sich schwefelhaltige, grüne *Indamine* [2]). Aus der Thiosulfosäure entsteht z. B. das in messingglänzenden Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche *Tetramethylindaminthiosulfonat* (I); aus dem Mercaptan oder Disulfid kann auf gleichem Wege als *Chlorzinkdoppelsalz* das *Tetramethylindaminsulfid* (II) erhalten werden, welches eine kupferglänzende, in Wasser leicht mit grüner Farbe lösliche Masse bildet. Diese Indamine gehen dann leicht weiter in *Leukomethylenblau* über. — Dem *Methylenroth* kommt nach dem eingehenderen Studium seiner Umwandlungsproducte nunmehr die Formel $C_8H_9N_2S_2Cl$ zu (III). Die Constitution der geschwefelten Indamine, sowie des Methylenroths läfst sich durch folgende Structurformeln veranschaulichen:

I. $N \begin{cases} C_6H_3–N(CH_3)_2 \\ \quad \searrow S–SO_3 > \\ C_6H_4–N(CH_3)_2 \end{cases}$ II. $N \begin{cases} C_6H_3–N(CH_3)_2 \\ \quad \searrow S—— > \\ C_6H_4–N(CH_3)_2 \end{cases}$ III. $C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2Cl \\ \quad | \\ –N \\ \searrow S > S \end{cases}$.

[1]) JB. f. 1880, 626 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2705.

R. Meyer[1]) hat durch Erwärmen der wässerigen Lösungen der *Hydrazinsulfosäuren* (2 Mol.) mit *Benzil* (1 Mol.), bis zur erfolgten Auflösung des letzteren, *gelbe* bis *gelbrothe Farbstoffe* gewonnen. Einige der erhaltenen Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab; andere sind leicht löslich und müssen demnach in die Natriumsalze übergeführt werden, welche durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen werden können. Auch die Alkalisalze der Hydrazinsulfosäuren können direct zur Farbstoffbildung verwendet werden. Das *benzilphenylhydrazinsulfosaure Natrium* bildet dunkelgelbe Nadeln, die entsprechende Säure ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natrium* ist ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver; die *Natriumsalze* der *Benzilxylylhydrazinsulfosäure* und der *Benzil-p-tolylhydrazinsulfosäure* sind ebenfalls rothgelb und in Wasser leicht löslich. Die in Wasser schwer lösliche *Benzil-α-naphtylhydrazinsulfosäure* und die *Benzil-β-naphtylhydrazinsulfosäure* krystallisiren in kleinen, hellgelbbraunen Nädelchen.

A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl[2]) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *gelben*, *orangen* und *rothen Azofarbstoffen* aus *Azoxyanilin* und *Azoxytoluidin*. Letztere zwei Körper werden aus m-Nitroanilin, beziehungsweise dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Flüssigkeit gewonnen, hierauf mittelst salpetriger Säure diazotirt und mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren zu Farbstoffen combinirt. Diese Azofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und auch gebeizte Baumwolle oder Wolle. — Nach einem Zusatzpatente Derselben können nach gleichem Verfahren auch aus dem bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin und dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin ähnliche *Azofarbstoffe* gewonnen werden.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 919 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 766, 817 (Patente); Chem. Centr. 1888, 1254 (Patent).

A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl[1]) erhielten *rothviolette* bis *schwarzviolette Azofarbstoffe* durch Einwirkung der Diazoderivate der m- oder p-Sulfanilsäure und der o- oder p-Toluidinsulfosäure auf α-Naphtylamin, erneute Diazotirung der erhaltenen Amidoazokörper und Combination mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Resorcin. Alle diese Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade anzufärben; die erhaltenen Farben werden durch Anwendung der üblichen Beizen lebhafter.

Nach einem Patente[2]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein kann man aus *diazotirtem p-Phenylendiamin* und *α-Naphtol-α-monosulfosäure* oder *β-Naphtol-α-disulfosäure Tetraazofarbstoffe* gewinnen, welche, wie obige, Baumwolle ohne Beizmittel anfärben. Zur Diazotirung des p-Phenylendiamins geht man entweder von dem Griefs'schen *Amidodiazobenzol*[3]) oder besser von dem Nietzki'schen *Diazoacetanilid*[4]) aus. Im letzteren Falle wird die Acetylgruppe erst nach der erfolgten ersten Combination mit einer der genannten Naphtolsulfosäuren mittelst Alkalien abgespalten, hierauf neuerdings diazotirt und mit neuen Mengen Naphtolsulfosäure gepaart. — Nach einem Zusatzpatente derselben Fabrik[5]) kann man aus der nach vorstehendem Verfahren erhaltenen *p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure* durch erneute Diazotirung und Combination mit *α-Naphtol* oder *α-Naphtylamin violette Tetraazofarbstoffe* darstellen.

Nach einem Zusatzpatente[6]) der Schöllkopf Aniline und Chemical Company in Buffalo, V. S. A., kann man die bereits angegebenen *Azofarbstoffe*[7]) auch dadurch erhalten, dafs man die durch Sulfuriren der Naphtylaminsulfosäure S erhaltene *Naphtylamindisulfosäure* mit Diazoverbindungen paart, die gewonnenen Amidoazokörper diazotirt und mit verdünnter, kochender Schwefel-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 270 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 268 (Patent); Chem. Centr. 1888, 988 (Patent). — [3]) JB. f. 1884, 820. — [4]) JB. f. 1884, 890 ff., 1872. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 268 (Patent). — [6]) Daselbst, S. 203 (Patent); Chem. Centr. 1888, 732 (Patent). — [7]) Vgl. JB. f. 1886, 2205.

säure in Naphtolverbindungen überführt. Das *Brillantgelb* erhält man auch durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten *Naphtolmonosulfosäure S.*

O. N. Witt.[1]) hat *violette Azofarbstoffe* durch Einwirkung von *Dinitrodiazobenzol* auf die *Mono-* und *Disulfosäuren* des *β-Naphtylamins* gewonnen. Das Dinitrodiazobenzol wird aus dem Gottlieb'schen *Dinitroanilin*[2]) nach bekannten Methoden gewonnen.

Dahl und Comp.[3]) erhielten *rothe*, *blaurothe*, *rothbraune* und *gelbbraune Azofarbstoffe* durch Combination von diazotirter *α-Naphtylamindisulfosäure* (deren Kalksalz in 85 procentigem Alkohol unlöslich ist)[4]) mit Naphtolen, Naphtolsulfosäuren, α- oder β-Naphtylamin.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[5]) hat aus Ihrer *Dioxynaphtalinmonosulfosäure*[6]) und Diazobenzol, p-Diazobenzolmonosulfosäure, α-Diazonaphtalin oder α-Diazonaphtalinsulfosäure *gelbbraune* bis *rothbraune Farbstoffe* gewonnen, welche Wolle im sauren Bade anfärben.

Nach Angabe von L. Cassella und Comp[7]) erhält man durch Schmelzen der α-Naphtalindisulfosäure mit ungenügenden Mengen Aetzkali (auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Kali) während 16 Stunden bei 250° eine neue *β-Naphtolsulfosäure,* deren Alkalisalze in Lösung blau fluoresciren, und welche beim Erhitzen mit Ammoniak eine *β-Naphtylaminsulfosäure* liefert, deren Alkalisalze in Lösung violett fluoresciren. Die neue Naphtolsulfosäure erzeugt mit Diazokörpern *blaue Azofarbstoffe*; ebenso soll die zugehörige Naphtylaminsulfosäure auf Farbstoffe verarbeitet werden können.

H. Wichelhaus und C. Krohn[8]) haben durch Einwirkung von Natriumnitrit (1 Mol.) und Schwefelsäure auf die Lösung eines Salzes der Naphtionsäure (2 Mol.) nach zwei- bis dreistündigem Stehen das *saure Natriumsalz* der *Amidoazonaphtalin-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 813 (Patent). — [2]) JB. f. 1851, 498. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 204 (Patent); Chem. Centr. 1888, 770 (Patent). — [4]) Vgl. diesen JB., S. 2702. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 156 (Patent); Chem. Centr. 1888, 592 (Patent). — [6]) Vgl. diesen JB., S. 2719. — [7]) Chem. Centr. 1888, 357 (Patent). — [8]) Daselbst, S. 732 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 203 (Patent).

disulfosäure erhalten, welches durch Zusatz der berechneten Menge Soda in das *neutrale Natriumsalz* übergeführt werden konnte. Aus der Lösung kann der *Azofarbstoff* durch Aussalzen oder Eindampfen in fester Form gewonnen werden. Derselbe färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle in sehr lichtechter Weise ziegelroth an.

L. Cassella und Comp.[1]) erhielten nunmehr (S. 2881) *schwarzblaue Azofarbstoffe* durch Einwirkung der *Diazoderivate* der *Sulfanilsäure*, der *m-Amidobenzolsulfosäure*, der *o-* und *p-Toluidinsulfosäure*, der *Xylidinsulfosäure*, sowie der *Benzidin-* und *Tolidindisulfosäuren* auf *α-Naphtylamin*, abermaliges Diazotiren der so erhaltenen Körper und nochmalige Combination mit *α-* und *β-Naphtol*, sowie deren *Mono-* und *Disulfosäuren*.

Die Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld[2]) haben ein Verfahren zur Erzeugung von *Azofarbstoffen* auf der *Faser* beim Drucken angegeben. Danach wird eine kalte, concentrirte Lösung einer Diazo- oder Tetrazoverbindung mit einer üblichen Verdickung aufgedruckt und der bedruckte Stoff in einem kühlen Raume getrocknet. Beim nachfolgenden Passiren der alkalischen Lösung eines aromatischen Oxykörpers entsteht der Farbstoff direct innerhalb der Gewebsfaser[3]).

R. Nietzki[4]) erhielt *gelbe bis braune Azofarbstoffe* durch Einwirkung *nitrirter Diazoverbindungen* auf *Salicylsäure* und *α-Oxynaphtoësäure*, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallischen Beizen anfärben. Zur Darstellung der nitrirten Diazokörper geht man vom m-Nitroanilin, p-Nitroanilin, den isomeren Nitrotoluidinen oder dem Nitroxylidin aus. Da die mit der Oxynaphtoësäure erhaltenen Farbstoffe sehr schwer löslich sind, so combinirt man erstere besser mit der von Nietzki und Benckiser[5]) beschriebenen (diazotirten) *o-Nitroanilinsulfosäure*.

W. Fischer und H. Michaelis[6]) erhielten *Oxyazofarbstoffe* durch Zusammenschmelzen von Diazoamidoverbindungen mit

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 266 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 557 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1254 (Patent). — [3]) Vgl. Holliday, JB. f. 1887, 2698. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 812 (Patent). — [5]) JB. f. 1885, 1595 f. — [6]) Chem. Centr. 1888, 207 (Patent).

Phenolen, oder durch gemeinschaftliches Auflösen dieser Substanzen in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Kohlenwasserstoffen und dergleichen, Verjagen des Lösungsmittels und nachfolgendes Erwärmen des Rückstandes. Die Reaction geht für *Azobenzolnaphtol* beispielsweise nach folgender Gleichung vor sich: $C_6H_5N=N-NHC_6H_5 + C_{10}H_7OH = NH_2C_6H_5 + C_6H_5N=N-C_{10}H_6OH$. Werden die Componenten entsprechend verdickt auf den Stoff aufgetragen, so kann der Farbstoff durch Dämpfen entwickelt werden.

O. N. Witt[1]) hat eine eingehende Untersuchung der *Reductionsproducte* aus *Azofarbstoffen* der *Naphtalinreihe* begonnen[2]). Hierzu bediente Er sich derjenigen Farbstoffe, welche durch Combination von Diazobenzol oder Diazobenzolsulfosäure mit *α*- oder *β*-Naphtylamin, deren Sulfosäuren, oder *α*- oder *β*-Naphtol und deren Sulfosäuren entstehen. Die bisher gewonnenen Resultate beziehen sich auf die *β*-Derivate des Naphtalins. Zur Untersuchung eines fraglichen Farbstoffes auf den Gehalt an den genannten Naphtalinderivaten mufs man zunächst nach bekannten Methoden jenes Amin bestimmen, welches als Diazoverbindung zur Darstellung des Farbstoffes gedient hat, und dann erst in einer besonderen Probe (1 g) durch Reduction den zweiten Bestandtheil aufzufinden trachten. Die Reduction geschieht mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung (40 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19) und wählt man für 1 g des Farbstoffes die 2 g Zinnsalz entsprechende Menge des Reductionsmittels. Man löst den Farbstoff in der 10- bis 20 fachen Menge siedenden Wassers und setzt auf einmal die ganze Menge der Reductionsflüssigkeit zu, worauf fast immer in wenigen Augenblicken die Reduction (häufig stürmisch) vor sich geht („normale Reduction") und sich danach in der Wärme oder beim späteren Abkühlen die gesuchten Sulfosäuren abscheiden. I. *Derivate des β-Naphtols. β-Naphtolorange* (*Mandarin*) wurde der normalen Reduction unterworfen; beim Er-

---

[1]) Ber. 1888, 3468. — [2]) Vgl. Meldola, JB. f. 1881, 880; Griefs, JB. f. 1881, 496; Witt, JB. f. 1886, 1580 f.

kalten schieden sich glänzende, weifse Nadeln von *salzsaurem Amido-β-naphtol*[1]) aus, welche nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether rein waren. Dieselben lösen sich in Wasser sehr leicht auf und wird die Lösung durch Alkalien nur gebräunt. Vermittelst Natriumacetat erhält man jedoch glänzende Schuppen des Amidonaphtols, welches aus ätherischer Lösung in quadratischen Täfelchen sich abscheidet. In der Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Eisenchlorid rasch und reichlich *β-Naphtochinon*, dessen gelbbraune Nadeln leicht identificirt werden können. Die bei der Reduction des β-Naphtolorange sich nebenbei bildende Sulfanilsäure bleibt als salzsaures Salz in der Mutterlauge des Amidonaphtolchlorhydrates. *Sulfanilsäure* giebt, aus der Lösung des Natriumsalzes durch viel Salzsäure ausgeschieden, ein leicht lösliches *Chlorhydrat*. II. *Derivate* der *β-Naphtolmonosulfosäuren*. Aus dem mit der sogenannten Bayer'schen *β-Naphtol-α-sulfosäure* (*Croceïnsulfosäure*)[2]) erhaltenen, leicht löslichen orangen Azofarbstoff, welcher auch ein leicht lösliches Calciumsalz bildet, wurde bei normaler Reduction die sich schon in der Wärme krystallinisch ausscheidende *Amido-β-naphtol-α-sulfosäure* gewonnen, die stets roth gefärbt ist und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus rechtwinkelig gezackten, blafsrosenrothen Blättern besteht. Die Säure ist in Wasser sehr schwer, in einer heifsen Natriumacetatlösung etwas leichter löslich; Alkalien und alkalische Erden lösen dieselbe sehr leicht auf, die entstehenden Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tieforangebraun. Auch Oxydationsmittel färben die neutralen oder sauren Lösungen der Säure tiefgelb bis braun. Silbersalze werden von der Säure in saurer und namentlich in ammoniakalischer Lösung sofort reducirt. Natriumnitrit wirkt auf die angesäuerte Lösung der Säure ein, doch entsteht damit keine Diazoverbindung. Diazoverbindungen wirken auf die Säure nicht ein, sondern werden unter Braunfärbung und Stickstoffentwickelung zersetzt. Wird die Säure mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in 50procentiger Essigsäure erhitzt, so entsteht ein *violetter*

---

[1]) Liebermann, JB. f. 1881, 644. — [2]) JB. f. 1881, 864.

Farbstoff, dessen wässerige Lösung durch Natronlauge roth gefärbt wird. Das *Orange*, aus Diazobenzol und der Schäffer'schen *β-Naphtol-β-sulfosäure*[1]) entstehend, giebt bei der normalen Reduction schon in der Wärme einen weifsen Krystallbrei der *Amido-β-naphtol-β-sulfosäure.* Zur Reinigung wird diese Säure am besten mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt und dieser zum Sieden erhitzt; hierauf fügt man langsam so viel einer heifsen, etwa 20procentigen, wässerigen Lösung von Natriumacetat zu, bis Alles in Lösung geht. Nun filtrirt man rasch (wobei sich die Flüssigkeit röthet), fügt zum heifsen Filtrat Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, filtrirt die in Krystallen ausgeschiedene Säure noch heifs ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Diese Säure wurde bereits von R. Meldola und P. Griefs (l. c.) dargestellt. Sie löst sich in heifsem Wasser leicht auf; beim raschen Abkühlen der Lösung mit Eis krystallisirt die Säure wieder unverändert aus. Wird jedoch die Lösung langsam abgekühlt, so tritt eine Veränderung derselben ein, es scheidet sich nichts mehr aus und die Flüssigkeit wird gelb bis braun. Dieser Farbenwechsel geht in alkalischen Lösungen in wenigen Augenblicken vor sich. Im Verhalten zu Oxydationsmitteln und Natriumnitrit ähnelt diese Säure der Amido-β-naphtol-α-sulfosäure; dagegen giebt sie mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat keinen Farbstoff. Mit Diazoverbindungen combinirt, entstehen jedoch leicht und glatt schöne Färbungen; insbesondere giebt die Säure mit *Diazobenzolsulfosäure* einen *fuchsinrothen*, mit *Tetraazostilbendisulfosäure* einen *rothvioletten Farbstoff*, von denen der letztere durch Salzsäure in prächtig blauen Flocken gefällt wird. Der Azofarbstoff aus der Cassella'schen *Naphtolsulfosäure F*[2]) (*β-Naphtol-δ-sulfosäure* von Bayer und Duisberg)[3]) liefert bei der normalen Reduction schon in der Wärme die in schimmernden, rosenrothen Nädelchen krystallisirende *Amido-β-naphtol-δ-sulfosäure*, welche wie das Amidoderivat der Schäffer'schen Säure gereinigt wird. Man erhält diese Säure so stets ziemlich intensiv violett gefärbt. Sie verhält sich im

---

[1]) JB. f. 1869, 485. — [2]) Dieser JB., S. 2716. — [3]) JB. f. 1887, 1893.

Allgemeinen so wie die beschriebene β-Säure, nur ist sie etwas reactionsträger. Von der β-Säure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Diazokörper. Sie reagirt nämlich nur mit gewissen Diazoverbindungen, am leichtesten noch mit *Tetraazostilbendisulfosäure*, welche einen *schmutzigbraunvioletten*, durch Salzsäure mit gleicher Farbe fällbaren *Azofarbstoff* liefert. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht daraus nur eine vorübergehende Rothfärbung, dann aber Bräunung und Stickstoffentwickelung. Der aus Diazobenzol und *β-Naphtol-γ-monosulfosäure*[1]) entstehende, leicht lösliche Azofarbstoff giebt bei der normalen Reduction die sich schon in der Wärme abscheidende *Amido-β-naphtol-γ-monosulfosäure*, welche durch Umkrystallisiren aus Natriumacetatlösung und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt werden kann. Sie ist die von den vier isomeren Säuren am schwersten lösliche und auch die beständigste. Ihre blaſsrosenrothen Kryställchen werden von heiſsem Wasser kaum gelöst. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und Silbersalze verhält sie sich ähnlich den isomeren Säuren, nur ist sie noch weniger empfindlich. Sie reagirt weder mit Diazokörpern, noch mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat. III. *Derivate der β-Naphtoldisulfosäuren. Ponceau 2 G* wurde der normalen Reduction unterworfen. Nach der Abkühlung beginnt erst in einiger Zeit eine Ausscheidung schneeweiſser, seideglänzender Nadeln; diese Ausscheidung tritt rascher ein, wenn man zur reducirten Flüssigkeit ein gleiches Volum gesättigter Kochsalzlösung zumischt. Die gewonnenen Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Ponceau 2 G war vermittelst der von Baum[2]) entdeckten und von Grieſs[3]) näher studirten *β-Naphtol-α-disulfosäure* (Disulfosäure R, durch Sulfurirung der β-Naphtol-β-monosulfosäure entstanden) hergestellt; die daraus durch Reduction erhaltenen Krystalle sind demnach solche des *sauren Natriumsalzes* der *Amido-β-naphtol-α-disulfosäure.* Dieses Salz ist im trockenen Zustande beständig, in wässeriger Lösung aber ganz

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 2232; Reverdin und Nölting, Constitution de la naphtaline, Tab. I, Nr. 7 und pag. 53. — [2]) JB. f. 1883, 1811. — [3]) JB. f. 1880, 931 f.

aufserordentlich zersetzlich; beim kurzen Erwärmen der Lösung entsteht das Ammoniaksalz einer neuen Säure (wahrscheinlich einer *Dioxynaphtalindisulfosäure*), welche noch viel leichter löslich ist und sich nur schwierig mit gröfseren Kochsalzmengen in Blättchen ausscheiden läfst. Die Reactionen der Amido-β-naphtol-α-disulfosäure sind jenen der Monosulfosäuren ganz ähnlich. In alkalischen Lösungen oder durch Oxydationsmittel wird sie leicht unter Bräunung oxydirt; weder Diazoverbindungen noch Nitrosodimethylanilin liefern damit irgend welche charakteristische Färbungen. Silbersalze reducirt sie momentan zu metallischem Silber. Der Azofarbstoff aus der *β-Naphtol-γ-disulfosäure* (*Disulfosäure G*), das *Orange G* des Handels, giebt bei der normalen Reduction eine Lösung, aus der erst nach Zusatz von Kochsalzlösung die schneeweifsen Prismen und verästelten Gebilde des *sauren Natriumsalzes der Amido-β-naphtol-γ-disulfosäure* ausgeschieden werden. Die Reactionen dieses Körpers sind genau dieselben, wie jene der vorerwähnten isomeren Verbindung, nur zeichnet sich die γ-Verbindung durch eine ausgesprochene Reactionsträgheit aus und ist überhaupt beständiger. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung tritt langsam eine ähnliche Veränderung ein, wie bei der α-Säure. IV. *Derivate* des *β-Naphtylamins.* Der aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtylamin erhaltene *Azofarbstoff* giebt bei der normalen Reduction, theilweise schon in der Wärme, weifse Nädelchen des *o-Naphtylendiaminchlorhydrates.* Als charakteristisches Kennzeichen dieser Verbindung dient die leichte Bildung des *Naphtophenanthrazins* mittelst Phenanthrenchinondisulfit in wässeriger oder eisessigsaurer Lösung. Es scheiden sich hierbei gelblichweifse, in Lösungsmitteln schwer lösliche Kryställchen aus, welche unter theilweiser Zersetzung sublimiren und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlichvioletter, beim Verdünnen gelb werdender Farbe lösen. V. *Derivate der β-Naphtylaminmonosulfosäuren.* Die *β-Naphtylamin-α-monosulfosäure* [1]) giebt mit Diazobenzolsalzen einen *gelben Farbstoff*, der sich jedoch als eine Diazoamidoverbindung er-

---

[1]) D. R.-P., Nr. 20760; JB. f. 1885, 2231.

wies, welche bei der Reduction wieder die unveränderte Säure neben Phenylhydrazin lieferte. In Folge dessen bezeichnete Witt die von Ihm aus dem Congoroth erhaltene Säure als die *o-Naphtylendiamin-α-sulfosäure*[1]). Der im Handel als *Goldbraun* bezeichnete, mittelst der Brönner'schen *β-Naphtylaminmonosulfosäure*[2]) gewonnene Azofarbstoff giebt bei der normalen Reduction ein schon in der Wärme sich ausscheidendes Krystallmehl der *o-Naphtylendiamin-β-monosulfosäure*, welches durch Lösen in Natriumacetatlösung und Ausfällen mit Essigsäure oder Salzsäure gereinigt werden kann. Diese in reinem Wasser sehr schwer lösliche Säure krystallisirt aus der Lösung beim längeren Stehen in langen, platten Nadeln, deren Bruchstücke unter dem Mikroskop wie rechteckige Tafeln aussahen. Wird ihre Auflösung in Natriumacetatlösung mit Salzsäure gefällt, so erscheint die Säure in feinen, spitzen Nädelchen. Die alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft; Zusatz von viel Natronlauge bewirkt das Ausfallen des Natriumsalzes in silberglänzenden Schüppchen. Ferricyankalium zur alkalischen Lösung gesetzt, bewirkt zunächst Bräunung, dann hellt sich die Lösung wieder auf und wird rein gelb. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung der Säure eine schmutziggrüne Fällung; die Gegenwart freier Mineralsäuren verhindert diese Reaction. Die charakteristischste Reaction dieser Säure ist jene mit Phenanthrenchinondisulfit, wenn man letzteres in wässeriger Lösung zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Säure in essigsaurem Natron hinzusetzt und langsam erwärmt; nach vorhergegangener Trübung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei des citronengelben *Natriumsalzes* der zugehörigen *Naphtophenanthrazinmonosulfosäure*, welches wie sein Isomeres[3]) aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden kann. Dieses Azin löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe und läfst sich quantitativ durch Verschmelzen mit Kalihydrat in das zugehörige *Eurhodol*[4]) überführen, welches sich beim Ansäuern der gelben Lösung der Schmelze in braunen,

---

[1]) JB. f. 1886, 1220. — [2]) JB. f. 1883, 1797. — [3]) JB. f. 1886, 1581. — [4]) JB. f. 1886, 1120 ff.

gelatinösen Flocken ausscheidet. Dieses Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe; durch Wasserzusatz wird aus der Lösung langsam das kirschrothe Sulfat gefällt. — Wird der Azofarbstoff aus der *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* (Säure F)[1]) der normalen Reduction unterworfen, so entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten nur wenige Flocken abscheiden. Starke Salzsäure, am besten nach vorangegangenem Zusatz von Kochsalzlösung, bewirkt daraus eine Fällung gelatinöser Flocken oder eines mehr krystallinischen Productes, welches durch Auflösen in Natriumacetatlösung und Ausfällen mit Salzsäure als unansehnliches graues Pulver erhalten werden kann und sich bei der Analyse als die *o-Naphtylendiamin-δ-sulfosäure* erwies. Diese Säure ist in Wasser leichter (insbesondere die gelatinöse Modification) löslich als die β-Verbindung. Ihr Verhalten gegen Alkalien, Ferricyankalium und Eisenchlorid ist dasselbe, wie dasjenige der β-Verbindung, nur konnte ein krystallisirtes Natriumsalz nicht abgeschieden werden. Silbernitrat wird von der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ziemlich rasch zu Silber reducirt. Die Azinreaction verläuft genau wie bei der β-Säure, das *Natriumsalz* der *Naphtophenanthrazin-δ-monosulfosäure* krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen und löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Das aus diesem Azin gewonnene *Eurhodol* löst sich in Schwefelsäure mit rein violetter Farbe, beim Verdünnen entsteht eine braunrothe Fällung des Sulfates. Das mit der Dahl'schen *Säure 3* oder der *β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure*[2]) hergestellte Anilinazoderivat liefert bei der normalen Reduction die *o-Naphtylendiamin-γ-monosulfosäure*, welche sich schon in der Wärme krystallinisch abscheidet und wie die Isomeren gereinigt werden kann. Sie bildet schimmernde, hellbraune, in Wasser etwas leichter als die β-Verbindung lösliche Blättchen. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prächtig tiefsmaragdgrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen ein dunkelgrüner Niederschlag absetzt. Die alkalische Lösung bräunt sich langsam. Silbersalze werden

---

[1]) JB. f. 1887, 1893. — [2]) JB. f. 1885, 2233.

durch die Säure reducirt. Das entsprechende *Azin* wird mit Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Das zugehörige *Eurhodol* wird von Schwefelsäure mit schwärzlichvioletter Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht zunächst eine kirschrothe Lösung, dann fällt das *Eurhodolsulfat* in schmutzigrothen Flocken aus. Die Lösung des *Eurhodolkaliums* ist orangegelb. VI. *Derivate* der *β-Naphtylamindisulfosäuren*. Von den zwei bekannten Disulfosäuren, der *β-Naphtylamin-α-disulfosäure* (*Amido-R-Säure*) und der *β-Naphtylamin-γ-disulfosäure* (*Amido-G-Säure* der Technik)[1]), ist die letztere nach einer Mittheilung von G. Schultz unfähig, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen. Dagegen liefert die α-Säure mit Diazobenzol einen *Azofarbstoff*, der der normalen Reduction unterworfen wurde. Aus der erkalteten, reducirten Flüssigkeit schieden sich erst nach Zusatz des gleichen Volums Salzsäure Krystalle ab, welche durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurden und bei der Analyse sich als das *saure Natriumsalz* einer *Naphtylendiamin-α-disulfosäure* erwiesen. Aus der wässerigen Lösung wird diese Säure als sandiges, aus wohl ausgebildeten, oft zu Zwillingen verwachsenen Prismen bestehendes Krystallmehl gefällt, während Kochsalzlösung eine Fällung von feinen, spitzen Nädelchen hervorruft. Die durch Umsetzung erhaltenen *sauren Salze* des *Calciums* und *Baryums* sind schwer löslich. Das Verhalten gegen Alkalien und Silbersalze entspricht dem der γ-Monosulfosäure, nur ist diese Säure beständiger als jene. Die wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes fluorescirt bei Abwesenheit von Mineralsäuren schön grün; Eisenchlorid erzeugt in dieser Lösung ebenfalls eine prächtige, tiefsmaragdgrüne Färbung. Die Azinreaction liefert das *Natriumsalz* der *Naphtophenanthrazindisulfosäure* als fast durchsichtige, citronengelbe Gallerte. In Schwefelsäure löst sich das Azin mit bläulichfuchsinrother Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung erst gelb, dann orange. Die Kalischmelze liefert aus demselben ein in Wasser ganz unlösliches *Eurhodol*, dessen tiefgrünblaue Lösung

[1]) JB. f. 1885, 2234 f.

in Schwefelsäure beim Verdünnen zunächst violett, dann bordeaux-roth wird, und schliefslich bei weiterem Verdünnen das freie Eurhodol in Form gelbbrauner Flocken fallen läfst. — Sämmtliche hierher gehörigen Substanzen erweisen sich als Derivate von o-Naphtylendiaminen, so dafs unter Annahme gleicher Stellung für die Naphtolderivate ein ausnahmsloses Eintreten der Azogruppe in die Orthostellung zur vorhandenen azochromen Gruppe Hydroxyl oder Amid nachgewiesen ist.

Beyer und Kegel und O. Hoffmann[1]) erhielten *rothe Azofarbstoffe* durch Diazotiren des nach der Methode von Ullmann[2]) oder der von Mazzara[3]) gewonnenen *Diamidotriphenylmethans* oder seiner *Homologen* und Combination der Tetraazoverbindungen mit *β-Naphtoldisulfosäure R.* Hierbei kann das Diamidotriphenylmethan ersetzt werden durch: *Diamidodi-o-tolylphenylmethan*, *Diamidodi-p-tolylphenylmethan*, *Diamidodixylylphenylmethan*, *Diamidodicumylphenylmethan*, *Diamidodiphenyltolylmethan*, *Diamidodiphenylxylylmethan*, *Diamidodiphenylcumylmethan*, *Diamidophenyltolylxylylmethan*, *Diamidophenyltolylcumylmethan*, *Diamidophenylxylylcumylmethan*.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[4]) hat nunmehr auch *rothe*, *rothbraune*, *violette* und *blaue* direct färbende *gemischte Tetraazofarbstoffe* dargestellt, durch Combination von diazotirtem *Benzidin* oder *Tolidin* (1 Mol.) mit der *α-Naphtoldisulfosäure* des Patentes 40571[5]) (1 Mol.) einerseits, und *Phenol*, *α-Naphtol*, *α-Naphtolmonosulfosäure* oder *β-Naphtoldisulfosäure R* andererseits. — Nach einem weiteren Zusatzpatente derselben Gesellschaft[6]) können die im vorstehenden Verfahren genannten Phenole, welche mit dem Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und α-Naphtoldisulfosäure combinirt werden, auch durch *α-* oder *β-Naphtylamin*, *m-Phenylendiamin*, *m-Dimethylphenylendiamin*, *m-Oxydiphenylamin*, *Dimethylanilin*, *Resorcin*, *β-Naphtol*, *β-Naphtolsulfosäure* (Schäffer[7]) oder

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 555 (Patent). — [2]) JB. f. 1885, 929. — [3]) JB. f. 1885, 925. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 491 (Patent). — [5]) JB. f. 1887, 2712 f. — [6]) Ber. (Ausz.) 1888, 919 (Patent). — [7]) JB. f. 1869, 485.

β-Naphtolsulfosäure F[1]) ersetzt werden, wodurch *roth-*, *braun-* und *blauviolette* gemischte *Tetraazofarbstoffe* entstehen.

E. Weingärtner[2]) theilte eine Tabelle von T. Stricker mit, welche eine interessante Zusammenstellung der *Nüancen* der *Benzidinazofarbstoffe*, dargestellt durch Einwirkung von Benzidin (A), Tolidin (B), Xylidin (C), Diamidostilben (D) und Dimethyldiamidostilben (E) auf α_1-α_2-Naphtionsäure (F), α_1-α_2-Naphtolsulfosäure (G) und β-Naphtoldisulfosäure (H), enthält. Es giebt: A + F gelbliches Roth, *Congo*; A + G Violettblau; A + H Violettblau; B (aus o-Nitrotoluol) + F Bläulichroth, *Benzopurpurin*; B + G *Azoblau*; B (aus m-Nitrotoluol) + F Gelblichroth; B + G Bordeauxroth; B + H Bläulichroth; B (aus p-Nitrotoluol) + F Gelblichroth; B + G Bläulichroth; B + H Bläulichroth; C (aus Nitro-o-xylol 1, 2, 3) + F Orangeroth; C + G Bläulichroth; C + H Bläulichroth; C (aus Nitro-o-xylol 1, 2, 4) + F Gelblichroth; C + G Bläulichroth; C + H Röthlichblau; C (aus Nitro-m-xylol 1, 3, 2) + F Gelblichroth; C + G Gelblichroth; C + H Gelblichroth; C (aus Nitro-m-xylol 1, 3, 4) + F Gelblichroth; C + G Orangeroth; C + H Roth; C (aus Nitro-m-xylol 1, 3, 5) + F Gelblichroth; C + G Gelblichroth; C + H Roth; C (aus Nitro-p-xylol) + F Bläulichroth; C + G Violett; C + H Violett; D + G Violettblau; E + G röthliches Violettblau. Man ersieht hieraus, dafs, je weiter die Entfernung der zweiten Methylgruppe von der Amidogruppe ist, desto bläulicher die Nüance ausfällt.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) in Berlin hat *gemischte Tetraazofarbstoffe*[4]) durch Einwirkung von *Tetraazodiphenyl* oder *Tetrazoditolyl* auf Amine oder Phenole in der Weise gewonnen, dafs die Tetrazoverbindung zunächst im Verhältnisse von 1 : 1 Mol. auf ein Amin oder Phenol einwirkt und das entstandene Zwischenproduct im Verhältnisse von 1 : 1 Mol. mit einem zweiten Amin oder Phenol gepaart wird. Hierbei kamen als Amine oder Phenole folgende Körper in Betracht: m-Amido-

[1]) JB. f. 1887, 2582. — [2]) Chem. Centr. 1888, 698 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 238 (Patent). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2708, 2711.

benzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure, Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure. — Dieselbe Gesellschaft[1]) liefs sich auch die Herstellung von *gemischten Azofarbstoffen* aus *diazotirtem Benzidin* oder *Tolidin* und einerseits der aus β-Naphtoldisulfosäure R mit Ammoniak gewonnenen *β-Naphtylamindisulfosäure R*, andererseits mit β-Naphtylamin, β-naphtylaminsulfosaurem Natron, Phenol oder Naphtol, patentiren. Die erhaltenen Farbstoffe sind roth, gelb und rothbraun.

Nach einem Patente[2]) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin geht die durch Reduction der *m-Mononitrobenzolsulfosäure* mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhaltene *m-Hydrazobenzoldisulfosäure* durch Behandeln mit Salzsäure in die neue *Benzidin-o-disulfosäure* über. Wird letztere diazotirt und mit Phenolen oder Aminen resp. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren gepaart, so entstehen neue, auch *gemischte*, *Tetraazofarbstoffe*, welche Wolle im sauren Bade in klaren Nüancen anfärben, von Baumwolle jedoch im alkalischen Bade nicht aufgenommen werden.

Nach einem Zusatzpatente der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[3]) gelingt es auch, diazotirtes *Benzidin* oder *Tolidin* im Verhältnisse von 1 : 1 Mol. mit *α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure* zu einem schwer löslichen Zwischenproduct zu vereinigen, welches dann noch mit Aminen (β-Naphtylamin) oder Phenolen zu *gemischten Tetraazofarbstoffen* gepaart werden kann.

Läfst man nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[4]) die Lösung von diazotirtem Benzidin oder Tolidin in eine solche von Amidoazobenzolsulfosäure oder deren Homologen einlaufen, so bindet bei Gegenwart eines geeigneten Alkali's (Natriumacetat) je 1 Mol. der Tetraazoverbindung 2 Mol.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 238 (Patent). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 323 (Patent). — [3]) Daselbst, S. 324 (Patent). — [4]) Chem. Centr. 1888, 208 (Patent).

der Amidoazoverbindung; der entstehende Niederschlag zersetzt sich beim Erwärmen. Trägt man jedoch den frisch bereiteten Niederschlag in eine Lösung des Salzes einer Naphtylaminsulfosäure ein, so wird der Amidoazokörper wieder abgespalten und die Naphtylaminsulfosäure tritt mit der regenerirten Tetraazoverbindung zu *Tetraazofarbstoffen* [1]) zusammen.

Nach Angabe der Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [2]) kann man *alkylirte Azofarbstoffe* erhalten, wenn man die aus Tetraazoverbindungen und Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren dargestellten Azofarbstoffe in neutraler oder alkalischer Lösung mit Halogenalkylen in offenen oder geschlossenen Gefäfsen behandelt.

Nach einem Patente derselben Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [3]) kann man auch *gelb- bis rothbraune*, Baumwolle im alkalischen Bade färbende *Tetraazofarbstoffe* gewinnen, wenn man *Chrysoïdine* [4]) auf die *Diazoderivate* der *Paradiamine* (wie Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben, p-Phenylendiamin oder deren Sulfosäuren) einwirken läfst. Hierbei sind unter Chrysoïdinen die aus Anilin und m-Phenylendiamin, aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin, aus α-Naphtylaminsulfosäure und m-Phenylendiamin, sowie aus β-Naphtylaminsulfosäure und m-Phenylendiamin entstehenden Körper verstanden.

E. Kegel [5]) erhielt *Azofarbstoffe* aus *Tetraazodibenzolazodiphenyl* und ähnlichen Körpern mit Resorcin, Orcin und Naphtionsäure. Man bereitet zunächst durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetraazodiphenyl, analog der Bildung des Amidoazobenzols, das *Diamidodibenzolazodiphenyl*, $NH_2-C_6H_4N=N-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$, dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet. Homologe Substanzen entstehen auf entsprechende Weise aus Toluidin, Xylidinen und Cumidinen; auch lassen sich durch Anwendung von Gemischen der Basen, z. B. von Anilin und Toluidin, gemischte Verbindungen

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 1879. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 269 (Patent). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 876 (Patent). — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 1798. — [5]) Ber (Ausz.) 1888, 156 (Patent); Chem. Centr. 1888, 591 (Patent).

erhalten. Diese Amidoazokörper kann man diazotiren und geben sie dann mit Resorcin oder Orcin in Wasser, Säuren und Alkalicarbonaten unlösliche scharlachrothe Farbstoffe, welche sich in Alkalien leicht auflösen und Baumwolle im alkalischen Bade wasch- und seifenecht anfärben. Es gelingt auch, diese diazotirten Amidoazokörper zunächst mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Naphtionsäure und dann mit Resorcin oder Orcin zu combiniren, wodurch man zu *gemischten Verbindungen* gelangt. — Nach einem Patente von Beyer und Kegel[1]) kann man zu ganz ähnlichen, auch *gemischten Azofarbstoffen* gelangen, wenn man in dem voranstehend angegebenen Verfahren von E. Kegel das Tetraazodiphenyl durch Tetraazoditolyl ersetzt.

Beyer und Kegel[2]) erhielten *Tetraazofarbstoffe* aus *diazotirten Diamidoazodiphenylen.* Werden die aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin erhaltenen Amidoazoverbindungen von Neuem diazotirt und mit Naphtylaminen oder Naphtolen, beziehungsweise deren Sulfosäuren gepaart, so entstehen neue rothe, blaue und violette, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe. Von diesen können diejenigen, welche Naphtylaminreste enthalten, durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in solche mit Naphtolresten übergeführt werden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[3]) hat *rothe*, *violette* und *blaue Tetraazofarbstoffe* aus der Tetraazoverbindung der *o-Diamidodiphensäure* gewonnen. Zur Darstellung der letzteren Säure wurde die von Griefs[4]) beschriebene Methode in folgender Weise abgeändert: Etwa gleiche Gewichtstheile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° erhitzt, dann wird eine der verwendeten Nitrobenzoësäure gleiche Menge Zinkstaub allmählich eingetragen und so lange weiter erhitzt, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die Masse wird hierauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und abermals aufgekocht; nach dem Abkühlen

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 681 (Patent). — [2]) Daselbst, S. 876 (Patent). — [3]) Daselbst, S. 492 (Patent). — [4]) JB. f. 1874, 774.

scheidet sich die salzsaure o-Diamidodiphensäure nahezu vollständig aus und kann durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden. Durch Diazotirung derselben und Combination mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, den Monosulfosäuren des β-Naphtylamins, der α-Naphtol-α-monosulfosäure und der β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)[1]) gewinnt man die angegebenen direct färbenden Tetraazofarbstoffe. Die Umsetzung geht hierbei auffallend langsam, oft erst nach acht Tagen vor sich.

L. Paul[2]) hat sich die Darstellung von *Azofarbstoffen* aus *Tetraazodiphenyldicarbonsäure* oder deren *Methyl-* oder *Aethyläther* patentiren lassen. Danach wird das Gemenge der *α-* und *β-m-Diamidodiphensäure* aus Phenanthren nach bekannten Methoden[3]) gewonnen und die Ester derselben durch Aetherificiren der Säuren selbst, durch Reduction des nach Angaben von Schultz (l. c.), oder einer anderen bekannten Methode, erhaltenen Dinitrodiphensäureäthers oder durch Aetherificiren der Diphensäure, Nitriren und Reduciren des erhaltenen Esters dargestellt. Die mittelst salpetriger Säure erhaltenen Tetraazoverbindungen werden dann mit α- und β-Naphtylamin oder α- und β-Naphtol, sowie deren Sulfosäuren, endlich auch mit Diphenylamin und dessen Homologen zu Farbstoffen gepaart. — Nach einem Patente von Beyer und Kegel[4]) läfst sich auch bei voranstehendem Verfahren das Diphenylamin durch die äquivalenten Mengen einer tertiären Base, wie Dimethylanilin, und die Naphtoldisulfosäure durch Salicylsäure ersetzen. Auch kann der aus diazotirter m-Diamidodiphensäure und Naphtionsäure entstehende congorothähnliche Farbstoff diazotirt und die entstandene Diazoverbindung mit Wasser zersetzt werden, wodurch man den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure erhält. — Endlich kann man nach einem Zusatzpatente Derselben[4]) auf obigem Wege auch aus

---

[1]) JB. f. 1869, 485. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 120 (Patent); Chem. Centr. 1888, 357 (Patent). — [3]) Vgl. Schultz und Anschütz, JB. f. 1879, 381, 585; Graebe, JB. f. 1875, 398; Struve, JB. f. 1877, 803; Hummel, JB. f. 1878, 813; Schultz, JB. f. 1880, 463; Griefs, JB. f. 1874, 774. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 766, 767 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1498 (Patent).

m-Diamidodiphensäure und Resorcin einen *Azofarbstoff* gewinnen.

Die Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld[1]) haben nunmehr auch durch Combination von *diazotirten Diamidodiphenoläthern*[2]) mit der *α-Naphtoldisulfosäure S*[3]) einfache, und mit derselben Säure aus *α-* oder *β-Naphtol* oder deren Sulfosäuren *gemischte blaue Tetraazofarbstoffe* gewonnen.

Nach Angabe derselben Farbenfabriken[4]) kann auch die von Armstrong[5]) aus Naphtalindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali erhaltene *Naphtolsulfosäure* mit *Tetraazodiphenoläthern*[6]) zu brauchbaren *blauen Tetraazofarbstoffen* combinirt werden. Dieselben Substanzen liefern auch, im Verhältnifs von 1:1 Mol. zusammengebracht, ein *Zwischenproduct*, welches mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren combinirt, *gemischte Tetraazofarbstoffe* giebt.

Dieselben Farbenfabriken[7]) gewannen nunmehr durch Combination des aus *Tetraazodiphenyl* oder *Tetraazoditolyl* (1 Mol.) und *Salicylsäure* (1 Mol.) entstehenden Zwischenproductes[8]) mit m-Phenylendiamin, *α*-Naphtylaminsulfosäure, *β*-Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, *α*-Naphtolmonosulfosäure, *β*-Naphtolmonosulfosäure (Bayer und Schaeffer), *β*-Naphtoldisulfosäure R und G *gelbrothe*, *rothe* und *braune gemischte Tetraazofarbstoffe*. — Dieselben Farbenfabriken[9]) haben auch aus den *Tetraazoverbindungen* des *Diphenyls* und *Ditolyls* und *m-Oxytoluylsäure* (*m-Cresotinsäure*, *o-Oxy-p-toluylsäure*) einen sehr lichtbeständigen, *röthlichgelben Farbstoff* dargestellt.

Dieselben Farbenfabriken[10]) erhielten auch *blaurothe Azofarbstoffe* aus den *alkylirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren* und *Diamidodiphenoläthern*, *Diamidostilben* und dessen *Sulfosäure*[11]).

A. Feer und H. Müller[12]) haben gefunden, dafs sich die

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 872 (Patent). — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2712. — [3]) JB. f. 1887, 2582. — [4]) Ber. (Ausz.) 1888, 818 (Patent). — [5]) Vgl. JB. f. 1881, 864. — [6]) Vgl. JB. f. 1887, 2712. — [7]) Ber. (Ausz.) 1888, 813 (Patent). — [8]) Vgl. JB. f. 1885, 2236. — [9]) Ber. (Ausz.) 1888, 814 (Patent). — [10]) Chem. Centr. 1888, 882 (Patent); Ber. (Ausz.) 1888, 883 (Patent). — [11]) Vgl. voranstehende Auszüge. — [12]) Chem. Centr. 1888, 1358 (Ausz.).

Aether der *Oxyazokörper* bei der Reduction in Diphenylderivate umlagern und dafs sich die *Sulfosäuren* dieser *Aether* in gleicher Weise verhalten. Diazobenzol wurde mit dem Natriumsalze der p-Phenolsulfosäure gepaart, wodurch ein schwach gelber, in kaltem Wasser wenig, in Alkalilösung leicht löslicher *Farbstoff*, $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3(SO_3Na_{[1]}, OH_{[4]})$, erhalten wurde. Durch Erhitzen mit Aethylbromid und Natronlauge im Einschlufsrohre wurde daraus eine *Aethoxyazobenzolsulfosäure* gewonnen, welche bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung das salzsaure Salz der *Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure*, $NH_2C_6H_4{-}C_6H_2(NH_2, OC_2H_{5[1]}, SO_3H_{[4]})$, gab. Die aus der concentrirten Lösung mit Natriumacetat krystallinisch abgeschiedene Säure kann nach Weinberg[1]) durch Erhitzen mit Wasser auf 180° unter Eliminirung der Sulfoxylgruppe in das *Diamidodiäthoxydiphenylsulfat* übergeführt werden. Die aus der Sulfosäure vermittelst salpetriger Säure erhaltene *Tetrazoäthoxydiphenylsulfosäure* liefert mit Phenolen oder Aminen gepaart *Azofarbstoffe*, welche ungebeizte Baumwolle anfärben[2]).

A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl[3]) erhielten *Azofarbstoffe* aus *Dinitrobenzil* als Ausgangsmaterial. Das Dinitrobenzil wird nach den Angaben von Zagumenny[4]) aus Benzil oder einfacher durch Nitrirung von Benzoïn dargestellt, in welchem letzteren Falle zugleich die Oxydation zu Benzil vor sich geht. 5 kg des Dinitrobenzils werden dann mit 50 Litern Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° Bé. vermischt und zum Kochen erhitzt, während in das Gemisch allmählich 10 kg Zinkstaub eingetragen werden. Die entfärbte Flüssigkeit giefst man danach in 65 kg Salzsäure von 20° Bé., kocht während 20 bis 30 Minuten, neutralisirt mit Soda, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser nach. Die Flüssigkeit enthält nun Amidoderivate, deren Isolirung nicht gelungen ist. Diese Flüssigkeit wird direct mit Nitrit und Salzsäure versetzt und die die Polyazoverbindungen enthaltende Lösung auf Azofarbstoffe in bekannter Weise verarbeitet. Durch

---

[1]) JB. f. 1887, 957 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2236 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 816 (Patent); Chem. Centr. 1888, 1498 (Patent). — [4]) JB. f. 1872, 471, woselbst Sagumenny steht.

Combination mit m-Phenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphtionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure erhält man derart Farbstoffe, welche Baumwolle im alkalischen, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade färben. Die erhaltenen Farben werden durch Beizen lebhafter.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [1]) hat zwei Zusatzpatente auf die Gewinnung von *blauen Azofarbstoffen* aus *Diamidostilben* [2]) genommen. Danach erhält man aus diazotirtem Diamidostilben durch Combination mit der *Naphtoldisulfosäure* des Patentes 40 571 [3]) einen in Wasser leicht löslichen, Baumwolle im alkalischen Bade dunkelblau färbenden Azofarbstoff. Andererseits gelingt es auch bei der Einwirkung der genannten Substanzen, im Verhältnisse von 1 : 1 Mol. ein *Zwischenproduct* zu erhalten, welches noch mit α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure zu direct blau färbenden, *gemischten Tetraazofarbstoffen* gepaart werden kann.

A. Leonhardt und Comp. [4]) gelang es nunmehr, die Ihnen patentirten *Farbstoffe* aus *Tetraazosulfosäuren* und *Phenolen* [z. B. den Farbstoff aus *Tetraazostilbendisulfosäure* [5]) mit Phenol, beziehungsweise Kresol], sowie das gelb färbende Condensationsproduct aus p-Nitrotoluolsulfosäure, welches durch Reduction in *Diamidostilbendisulfosäure* [6]) übergeht, durch Behandeln mit Benzylchlorid oder Bromäthyl und Lauge in gegen Alkalien echte Farbstoffe zu verwandeln. Das aus p-Nitrotoluolsulfosäure entstehende Condensationsproduct kann zum gleichen Zwecke auch mit Chlor, Brom oder Salpetersäure behandelt werden. Die Farbenänderung der ursprünglichen Farbstoffe durch Alkalien beruht auf der Bildung basischer Salze.

Kalle und Comp. [7]) haben aus dem durch Reduction des von Elbs und Bauer [8]) beschriebenen p-Dinitrotolans erhaltenen

---

1) Ber. (Ausz.) 1888, 824 (Patente). — 2) JB. f. 1887, 2709, 2712. — 3) JB. f. 1887, 2583. — 4) Ber. (Ausz.) 1888, 269 (Patent); Chem. Centr. 1888, 770 (Patent). — 5) JB. f. 1887, 2579. — 6) Daselbst. — 7) Ber. (Ausz.) 1888, 922 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 648 (Patent). — 8) JB. f. 1886, 671 f.

p-Diamidotolan (Schmelzpunkt 236°) auf üblichem Wege unter Mithülfe von Aminen, Phenolen, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren, *einfache* und *gemischte Tetraazofarbstoffe* gewonnen. Das p-Diamidotolan geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser glatt in ein bei 145° schmelzendes *Diamidodesoxybenzoïn* über.

C. Rawson und E. Knecht[1]) haben verschiedene Sorten von *westafrikanischem Indigo* untersucht. Eine solche enthielt einen in Wasser löslichen braunen Farbstoff und einen in diesem unlöslichen, dagegen in concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und Anilin leicht löslichen Farbstoff in bemerkenswerther Menge. Die Analyse dieser Indigosorte ergab:

Indigotin	0,51
Feuchtigkeit	14,75
Organische Substanz } in Wasser löslich	23,50
Organische Substanz } in Wasser unlöslich	51,13
Asche	10,11

Indigoproben aus der Gegend von *Lagos* enthielten ebenfalls wenig Indigotin, manche dagegen waren verhältnifsmäfsig reich an Indirubin, wie nachstehende Analyse zeigt:

Wasser	7,50
Indigotin	39,12
Indirubin	4,75
Fremde organische Stoffe	29,17
Asche	19,46

L. Reese[2]) erhielt einen neuen Farbstoff, das *Phtalimidblau* (*Salze* der *Resorcinphtalimidinsulfosäure*), durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Phtalimid (1 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) mit dem gleichen Gewichte an concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Die erhaltene Schmelze wird nur mit Wasser gewaschen. Dieser Farbstoff soll zur Violett- und Blaufärbung verwendet werden.

St. v. Kostanecki[3]) hat gefunden, dafs ein *Farbstoff*, der aus einem Chromogen durch Einführung zweier Hydroxylgruppen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 451 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 811 (Patent). — [3]) Chem. Centr. 1888, 148 (Ausz.).

oder der Chinonoximgruppe (O–NOH) entstanden ist, nur dann *Beizen anfärbt*, wenn die beiden fraglichen Gruppen in der Orthostellung stehen. Beispiele sind: *Alizarin*, *Alizarinblau*, *Galleïn*, *Cöruleïn*, *Anthragallol*, *Gallocyanin*, *Galloflavin*, *Dinitrosoresorcin*, *Nitroso-β-orcin*, *β-Nitroso-α-naphtol*, *α-Nitroso-β-naphtol*; *Nitrosophenol* und *α-Nitroso-α-naphtol* werden dagegen nicht fixirt. *Mononitropyrogallol*, *Naphtochinondioxim* und *Mononitrosoresorcin* färben jedoch Beizen an.

C. Istrati[1]) hat Seine Untersuchung[2]) über die bei der Darstellung von Sulfosäuren gechlorter Benzole auftretenden *Franceïne* fortgesetzt. Wirkt Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 bei 14° R. auf verschiedene aromatische Körper (bei einer den Siedepunkt des betreffenden Körpers nicht übersteigenden Temperatur) ein, so bildet sich stets neben Wasser Schwefeldioxyd und, wenn der Körper chlorhaltig war, auch Salzsäure. Die der Einwirkung unterworfenen Körper waren: Benzol, Monochlorbenzol, o- und p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol (1, 2, 4), Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 5), Pentachlorbenzol, Toluol, Dichloräthylbenzol (1, 4, 2), Nitrobenzol, Phenol, Anilin, Thymol, Dichlorbenzolsulfosäure (1, 4, 2), Sulfobenzol ($C_6H_5–SO_2–C_6H_5$), Naphtalin, Anthracen, Thiophen und Pyrrol. Aus allen diesen Körpern wird die Sulfosäure erhalten; deren Quantität steht bei den gechlorten Benzolen im umgekehrten Verhältniſs zu dem Gehalte an Chlor. Die an diesem reichsten Benzole geben nur Spuren von Sulfosäuren. Hierbei entstehen sehr oft Sulfobenzole, besonders leicht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dichloräthylbenzol. Eine Ausscheidung von Kohlenstoff tritt auch nur bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf den eben genannten Körper ein; die Bildung von Schwefeldioxyd und Salzsäure kann demnach im Allgemeinen nicht der Zersetzung organischer Producte zugeschrieben werden. In allen diesen Fällen entstehen Franceïne, welche sämmtlich in concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Einige Franceïne sind auch in Wasser sehr leicht löslich. Die Menge der aus den gechlorten Benzolen entstehenden

---

[1]) Compt. rend. 106, 277. — [2]) JB. f. 1887, 749 f.

Franceïne steht in umgekehrtem Verhältnifs zur Menge der entstandenen Sulfosäure, beziehungsweise im directen Verhältnifs des Gehaltes des angewendeten Körpers an Chlor. Demnach geben *Tetra-* und *Pentachlorbenzol* am reichlichsten Franceïn. Alle Franceïne, mit Ausnahme von zweien, sind in Alkalien löslich und bilden neutrale, leicht lösliche Salze. Sie lösen sich in Alkohol mit meist prächtiger Farbe und intensivem Dichroïsmus. Sie färben in alkoholischer oder alkalischer Lösung Pflanzen- und Thierfasern von Rosa bis Braun. Die aus Benzol, Toluol, Mono- und Dichlorbenzol erhaltenen Franceïne sind schwarze Farbstoffe. Aus Pentachlorbenzol oder aus Pentachlornitrobenzol entstehen zwei Franceïne (A und B), welche sich durch ihre verschiedene Nüance und durch die verschiedene Löslichkeit in Kali und Wasser unterscheiden. Das der Hauptmenge nach entstehende *Franceïn* A, $C_{18}HCl_5O_5$, ist in Kali leicht löslich, in warmem Wasser nahezu unlöslich; es scheint gleichzeitig ein Phenol und ein doppeltes Chinon zu sein.

Georgesco und Mincou[1]) haben durch 24 tägiges Erhitzen von unsymmetrischem *Tetrachlorbenzol* (vom Schmelzpunkt 35° und dem Siedepunkt 246°) mit Schwefelsäure (Dichte 1,84) ein *Franceïn*[2]) erhalten, das von schwarzgrüner Farbe ist und metallischen Glanz besitzt. Es löst sich in Alkalien sehr leicht mit schwarzrother Farbe auf und ist in Alkohol und Glycerin schwer löslich. Der Elementaranalyse zufolge würde demselben die Formel $C_{16}H_4O_6Cl_3$ und dem *Silbersalz* die folgende, $C_{16}Ag_4O_6Cl_3$, zukommen.

A. Zander[3]) beschrieb ein Verfahren zur Ueberführung des in Wasser schwer löslichen Farbstoffes von Sandelholz und anderen, *Santalin* enthaltenden Farbhölzern in einen in *Wasser löslichen Farbstoff*. Danach werden 100 kg des fein gepulverten, trockenen Extractes dieser Farbhölzer mit 600 kg englischer Schwefelsäure auf etwa 35 bis 45° erhitzt; oder es werden 100 kg des Extractes mit einer 10 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefel-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 623. — [2]) Vgl. vorstehenden Auszug. — [3]) Chem. Centr. 1888, 267 (Patent).

säure in der Kälte behandelt, bis eine Probe sich in Wasser auflöst. Die Mischung ist dann in die fünffache Menge concentrirter Kochsalzlösung zu gieſsen, wobei sich der Farbstoff abscheidet.

Photographie.

V. Schumann[1]) hat durch Versuche gefunden, daſs hochempfindliche *Emulsionen* stets dann erzielt werden, wenn *Bromsilber* in Gegenwart von *Jodsilber* gebildet wird. Das beste Verhältniſs von Jodsilber zu Bromsilber ist 3:100, höchstens 5:100. Emulsionen, welche umgekehrt bereitet werden, verhalten sich gleich solchen, welche aus getrennt hergestellten Brom- und Jodsilbergelatineemulsionen gewonnen wurden.

N. v. Konkoly[2]) hat gefunden, daſs bei Verwendung des *Hydroxylamins* als *Entwickler*[3]) unter verschiedenen Verhältnissen die Platten stets starke Blasenbildung zeigen, welche von einer Entwickelung von Stickstoff herrührt. Er schlug deshalb vor, diesen Entwickler gänzlich zu verwerfen.

P. Poiré[4]) hat gefunden, daſs man zum *Entwickeln* der *photographischen Bilder* mit Vortheil eine Lösung von 1 bis 1,5 g *Pyrogallussäure* in 100 ccm 25 procentiger Natriumsulfitlösung verwendet, wodurch man ein Verschleiern der Bilder unter Verwendung von Bromsilbergelatineplatten verhindert.

Einem längeren Berichte von J. M. Eder über die *Fortschritte der Photographie* und der *photomechanischen Druckverfahren*[5]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Abney construirte einen *Apparat* zur Bestimmung der *Dichte photographischer Niederschläge*. — Nach Hodgkinson hat das soge-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 434 (Ausz.). — [2]) Wien. Akad. Ber. (IIa) 97, 184; Chem. Centr. 1888, 1075 (Ausz.). — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2257. — [4]) Compt. rend. 107, 561. — [5]) Dingl. pol. J. 267, 174, 217, 259, 328.

nannte *Silberphotochlorid* von Lea[1]) die Zusammensetzung $Ag_3Cl_3Ag_2O$. Beim Belichten von Chlorsilber unter Wasser beobachtet man die Bildung von Ozon; sind Nitrite in der über dem Chlorsilber stehenden Lösung enthalten, so bildet sich bei der Belichtung Stickoxyd. Beim Glühen verliert das völlig trockene Photochlorid an Gewicht. — Kayser *photographirte* einen *Regenbogen* mittelst *Azalin*platten. — Nach einem Patente von H. W. Vogel[2]) werden Dessen *Azalin*platten erhalten, wenn man der Collodium- oder Gelatine-Emulsion 1 bis 4 Proc. einer Lösung eines Gemisches von Chinolinroth und Chinolinblau oder Cyanin[3]) in 500 bis 1000 Thln. Wasser oder Alkohol hinzusetzt, oder indem man die fertigen Emulsionsplatten oder Papiere etwa eine Minute lang in einer mit 1 bis 2 Proc. Ammoniak versetzten Lösung der Farbstoffe badet. — P. Mallmann und Scolik stellten eine für orthochromatische Aufnahmen dienende *Collodionemulsion* mittelst Bromsilber und überschüssigem, löslichem Bromsalz dar, wonach gewaschen und durch Zusatz der bekannten Lösung von ammoniakalischem Eosinsilber[4]) die Empfindlichkeit für Gelb erhöht wurde. — Nach P. Baltin geben 10 g *Magnesiumblitzpulver* von Gädicke und Miethe[5]) in einer Distanz von $^1/_4$ Meter dieselbe Lichtwirkung auf photographische Papiere, wie Sonnenlicht um 1 Uhr (Mitte Juni) in $1^1/_2$ Secunden. Eine Mischung von Magnesiumpulver und Salpeter giebt auch ein sehr wirksames Licht, welches jedoch nur die Hälfte der Wirksamkeit der Mischung mit Kaliumchlorat hat. — H. Piffard fand, dafs auch Mischungen von Magnesiumpulver und *Schiefspulver*, oder mit Magnesiumpulver bestreutes *Pyroxylin wirksame Lichter* geben. — Harwey empfahl zum gleichen Zwecke eine Mischung von 2 Thln. *Kaliumchromat*, 1 Thl. Zucker und 1 Thl. Magnesiumpulver, sowie Anthony ein *Licht*, welches durch Einwerfen von Schwefel in schmelzenden *Salpeter* erhalten werden kann. — Zur Herstellung eines nicht Bläschenbildung bewirkenden *Hydroxylaminentwicklers* soll man nach

---

[1]) JB. f. 1887, 593 f. — [2]) JB. f. 1884, 1893. — [3]) JB. f. 1883, 1312. — [4]) JB. f. 1884, 1893. — [5]) Vgl. diesen JB., S. 2909.

H. Koch 3 bis 3,5 Thle. salzsaure Hydroxylaminlösung in Alkohol (1 : 15) mit 6 Thln. Aetznatronlösung (1 : 8) und 40 bis 50 Thln. Wasser vermischen. — Nach einer Notiz in den Photographischen Mittheilungen soll beim *Hydroxylaminentwickler* eine Zumengung von Zuckerkalk besser wirken als Aetznatron. — Als guten *Hydrochinonentwickler* empfahl Sother eine Lösung von 12 Thln. Hydrochinon, 60 Thln. Natriumsulfit und 480 Thln. Wasser einerseits, sowie eine solche von 1 Thl. Soda in 10 Thln. Wasser andererseits; vor dem Gebrauche mischt man 2 Thle. der ersteren Lösung mit 1 Thl. der letzteren und mit 1 Thl. Wasser. — Bolton gab Anleitungen zur Herstellung von *Laternenbildern* (Projectionsbildern). — Um den in der Regel grauschwarzen *Copien* auf *Bromsilbergelatinepapier* einen wärmeren, bräunlichen Ton zu ertheilen, hat H. W. Vogel vorgeschlagen, dieselben in eine Lösung von 1 Thl. Urannitrat, 1 Thl. Ferricyankalium und 200 Thln. Wasser zu bringen, worauf sich braunes *Ferrocyanuran* an den Bildstellen absetzt. Auch wurde von L. Vidal und E. Vogel zur Vermehrung der Haltbarkeit dieser Bilder empfohlen, dieselben mit Platinlösungen zu behandeln. — Nach neueren Versuchen in England ist die Ursache des *Verbleichens von Albuminbildern* in der Verwendung von Kölner Leim zum Aufkleben der Bilder zu suchen; frisch gekochtes, reines Stärkemehl bewährt sich für diesen Zweck bis jetzt am besten. Auch im Carton, auf welchen die Bilder aufgespannt werden, sind oft schädliche Stoffe (Schwefelverbindungen, Fixirnatron, Eisenchlorid) enthalten. — A. Pringle fand, dafs beim Einlegen in wässerige *Schwefelwasserstofflösung Albuminbilder* nach 30 Minuten zerstört, *Bromgelatinebilder* noch nach 36 Stunden unverändert und *Platinbilder* auf gelatinirtem Papier vergilbt waren. Nach E. Vogel ist das Vergilben der *Platinbilder* nur im gelatinirten Papiere zu suchen, aus welchem sich die Eisensalze schwer auswaschen lassen. — Zur Herstellung von *Lichtpausen in Anilinschwarz* verfährt man nach Endemann in folgender Weise: Gutes Papier wird durch Eintauchen in eine Lösung von 1 Thl. Gelatine und 50 Thln. Wasser geleimt, sowie dann mit einer Mischung von 48 g Chlornatrium, 48 g Kaliumdichromat, 0,1 g Natriumvanadat, 960 ccm Wasser mit 96 ccm

Schwefelsäure und 480 ccm Wasser behandelt. Nach dem Trocknen im Dunkeln copirt man unter einer Zeichnung (sieben Minuten) und setzt das Papier den Dämpfen von Anilin und Wasser etwa eine Minute lang aus, worauf man dasselbe während zwei Stunden in einer feuchten Atmosphäre von 24 bis 30° beläfst. Der Ton des erhaltenen Bildes wird durch Behandlung mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak und 6 Thln. Wasser entfernt. — A. Fisch hat eine andere Methode zur Herstellung von *Lichtpausen* mit schwarzen Linien auf weifsem Grunde (*Tintenbilder*) mitgetheilt. Danach erzeugt man drei Lösungen: A. 78 Thle. Gummi arabicum, 850 Thle. Wasser; B. 78 Thle. Weinsäure, 336 Thle. Wasser; C. 48 Thle. Ferrisulfat. Man giefst C in B, mischt gut, fügt A hinzu und versetzt noch mit 168 Thln. Eisenchloridlösung von 45° Bé. Hiermit überstreicht man Papier dünn, trocknet schnell in der Wärme (ohne 55° zu überschreiten) und copirt unter Pauspapier in der Sonne während 10 bis 12 Minuten. Sobald der Grund weifs ist, läfst man das Bild auf einem Bade von 31 bis 46 Thln. Gallussäure oder Tannin, $1^1/_4$ Thln. Oxalsäure und 1700 Thln. Wasser schwimmen, wässert dann gut und trocknet. — H. H. Lake liefs sich ein *Copirverfahren mit Quecksilbersalzen* patentiren, bei welchem ein Gemisch von 1 Thl. Quecksilberchlorid und 2 Thln. Kaliumdichromat, gelöst in der zehnfachen Menge Wasser, in Anwendung kommt. Zur Entwickelung dient ein Gemisch von 1 Thl. Pyrogallol, 8 Thln. Gallussäure, 10 Thln. Eisenvitriol, 80 Thln. Fixirnatron, gelöst in der zehnfachen Menge Wasser. — G. Pizzighelli verwendete zum *Platinotypprocefs* eine Mischung von gleichen Theilen Natriumferridoxalat mit Kaliumplatinchlorür und Gummi. — Geymet beschrieb ein Verfahren zur Herstellung *irisirender Gold-* und *Silberbilder* mittelst des Einstreuverfahrens auf Chromgummi mit Bronzestaub. — Um eingebrannte *photographische Emailbilder* in Metall herzustellen, wurde empfohlen, eine Kupferplatte auf heliographischem Wege zu ätzen und die Vertiefungen mit einem Brei aus 38 Thln. Silberpulver, 72 Thln. Kupfer, 50 Thln. Blei, 36 Thln. Schwefel und 384 Thln. Borax auszufüllen. — O. Schwarz beschrieb eine neue *Lichtdruckmethode*. — Bei der unter dem Namen „*Autocopist*“

vorgeschlagenen *Lichtdruckmethode* wird mit Kaliumdichromat sensibilisirtes Pergamentpapier auf eine mit Talk abgeriebene Glasplatte geprefst, getrocknet, dann wie eine Lichtdruckplatte gefeuchtet, geschwärzt und gedruckt. — R. Scherer beschrieb die *Zinkätzung* nach der Wiener und Pariser Schule. — M. Jaffé und A. Albert fanden eine neue Uebertragungsmethode für *Photozinkographie*. — Geymet beschrieb in Seinem Werke „Traité pratique de gravure et impression sur Zinc par les procédés heliographiques“ verschiedene neue Methoden der *Photozinkographie*. — J. Husnik hat gefunden, dafs nicht belichtete Theile der Chromgelatine von gesättigten Lösungen der Dichromate aufgelöst werden, die belichteten Theile jedoch durch dieses Mittel gehärtet werden; Er gründete auf diese Beobachtung hin ein *photographisches Leimdruckverfahren* (auch „*Leimtypie*“ genannt). — Brunner und Comp. (Schweitzer'sche Autotypanstalt in Winterthur) beschrieben eine Methode der *Halbtonätzung*. — Für *autographische Tinte* wurde nach dem Philadelphia Photographer eine Mischung von 6 Thln. gelbem Wachs, 4 Thln. Schellack, 3 Thln. Mastix und 2 Thln. weifser Seife empfohlen. Derselben Quelle zufolge eignet sich als *lithographische Kreide* eine Mischung von 25 Thln. Wachs, 18 Thln. Seife, 4 Thln. Talg, 1 Thl. Schellack, 1 Thl. Terpentin und 8 Thln. Kienrufs. — Husband beschrieb die *Photolithographien in Halbtönen* und G. Scamoni besprach die Verbindung des *photolithographischen Umdruckes* mit *Guillochir-*, *Linir-* und *Relief-Maschinenarbeit*, sowie *abgetonte Aetzung* desselben. — J. Roller empfahl zur Aetzung von *Kupfer* eine Mischung von verdünnter Salpetersäure mit Eisenchlorid oder Kaliumchlorat. — Nach Geymet soll man mit Vortheil bei der Herstellung von *Heliogravüren* nach Klič's *System* das Leimbild in einem Alaunbade härten. Nach einer Notiz in den „Photographischen Mittheilungen“ ist auch bei diesem System die Temperatur von 19° für die Aetzflüssigkeit (Eisenchlorid) die günstigste. — Ein gutes *Ränderwachs* erhält man nach J. Roller durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. gelbem Wachs, 8 Thln. Burgunderpech, 3 Thln. Terpentinessenz und 3 Thln. Hammeltalg. — J. Roult fand eine neue Methode der *Heliogravüre* mit Hülfe

von *harzsauren Salzen*. Man übergiefst danach eine Platte mit einer Auflösung von harzsaurer Magnesia in Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder dergl. und exponirt unter einem Negativ dem Lichte. Die belichteten Stellen werden in den genannten Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich jedoch in Natriumhypochlorit, Säuren und Alkalien. — G. Scamoni schrieb einen Aufsatz über *Heliographien* ohne galvanisches Bad. — O. Volkmer beschrieb die *Galvanoplastik mit Dynamobetrieb* in der Wiener Hof- und Staatsdruckerei. — C. Hitzemann empfahl zur Härtung von *Heliogravüren* oder anderer Kupferdruckplatten einen *galvanischen Kobaltüberzug*. — H. Steinach berichtete über *Nickelclichés*. — Ch. Eckstein führte ein *Steindruckverfahren* ein, das Er „*Photo-Aquarell*“ nannte, bei welchem der Druck, unter Zuhülfenahme der Photographie, von geätzten Rastersteinen hergestellt wird. — Ueber *Chromozinkographie in Farben* berichteten Angerer und Göschl, und Geymet schrieb über „*Chromozinkographie en relief*“.

Zur Herstellung *colorirter Photographien* soll man nach Angabe von L. J. H. Cellerier[1]) Stärkepapier im Retouchirrahmen nach einer untergelegten, nicht aufgezogenen, befeuchteten Photographie (gewöhnlicher Silberdruck) mit Wasserfarben roh bemalen, dann über ein auf einer Glasplatte befindliches gelatinirtes Pigmentbild pressen, dämpfen, von der Glasplatte abziehen und zur Härtung in Alaunlösung baden.

E. Mach und P. Salcher[2]) berichteten über die *photographische Fixirung der durch Projectile in der Luft eingeleiteten Vorgänge*[3]). Aus dieser hochinteressanten Abhandlung kann hier nur hervorgehoben werden, dafs eine optisch nachweisbare Verdichtung vor dem Projectil, beziehungsweise eine sichtbare Grenze derselben sich nur bei Projectilgeschwindigkeiten zeigt, welche die Schallgeschwindigkeit von rund 340 $\frac{m}{sec.}$ übersteigen. Die photographischen Aufnahmen wurden mit käuflichen Trockenplatten (Bromsilbergelatine) ausgeführt.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 387 (Patent). — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 764. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2105.

E. v. Gothard[1]) berichtete über einige *Apparate* zur *Himmelsphotographie* und machte einige Mittheilungen über das Anbringen von *Aufschriften* auf *Originalnegativen*, die Uebertragung der *Elektricität* auf Liesegang's *Aristopapier* beim Bestreichen der Emulsionsschicht und über die Herstellung eines *hohen Glanzes* auf *Gelatine-Emulsionspapier*.

A. Sichel[2]) hat ein neues Verfahren zur Darstellung von *Photographie-* und *Lichtbildern* angegeben, welches auf der Thatsache beruht, dafs die Salze der Harzsäuren (*Magnesiumabiëtat* oder *Silberabiëtat*) ähnlich dem Asphalt oder der Chromgelatine durch Belichtung ihre Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff) verlieren und nach der Belichtung von Oxydationsmitteln, wie Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat, angegriffen werden. Zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht wird eine Lösung von 15 Proc. Magnesiumabiëtat und 1 Proc. Kautschuk in 84 Proc. Benzol empfohlen. Diese Schicht wird unter einem Bilde oder in der Camera belichtet und dann mit den Lösungsmitteln gewaschen, wodurch die nicht belichteten Stellen entfernt werden und das Bild hervortritt.

J. Gaedicke und A. Miethe[3]) haben ein *gefärbtes Magnesiumlicht* für *photographische Aufnahmen* und hierzu eine eigens construirte *Laterne* empfohlen. Das Magnesiumlichtpulver besteht aus einem Gemenge von 60 Thln. chlorsaurem Kalium, 30 Thln. Magnesiumpulver, 10 Thln. Schwefelantimon und Zusätzen von stark die Flamme färbenden Metallsalzen, wie Salze des Natriums, Strontiums, Calciums, Baryums oder Thalliums.

E. Albert[4]) gab folgendes Verfahren zur Ausführung *photographischer Aetzungen* unter Anwendung einer *Harz-Chromgelatine* an. Statt der zur Herstellung der bekannten Kohlephotographien üblichen Pigmente soll der Gelatine Harz in feiner Vertheilung zugesetzt werden. Bei der Uebertragung auf das zu ätzende Metall löst sich die Gelatine an denjenigen Stellen, welche den

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 249, 664. — [2]) Chem. Centr. 1888, 268 (Patent). — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 422 (Patent). — [4] Daselbst, S. 387 (Patent).

gedeckten Stellen des Negativs entsprechen, vollkommen auf und es tritt das blanke Metall zu Tage, während an den belichteten Stellen die hierdurch unlöslich gewordene Gelatine sammt dem eingeschlossenen Harze haften bleibt. Nach dem Trocknen wird das Harz durch Erhitzen über einer Flamme zum Schmelzen gebracht und hierdurch die beim nachfolgenden Aetzen mit Säuren nothwendige Widerstandsfähigkeit erzeugt.

C. Salcher[1]) hat bei dem *Zinkdruckverfahren* zu dem Zwecke, um die Zinkplatten mit einer Schicht zu überziehen, welche die Eigenschaften des lithographischen Steines besitzt, vorgeschlagen, die Zinkplatten mit verdünnter Salpetersäure zu ätzen, mit breiigem, frisch gelöschtem Kalk zu bestreichen, an der Luft zu trocknen, abzubürsten, mit einer concentrirten Alaunlösung zu bestreichen und schliefslich zu waschen.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 914 (Patent).

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist: Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern“ sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin:* $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_6H_2(OH)_3$, beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan:* $C_6H_5-C\equiv[(C_6H_4NH_2)_2H]$.

Nachtrag.